

#### Vierter Abschnitt.

# Justus von Liebig.

## Fällungsanalysen.

### Erstes Capitel.

### Allgemeines.

Die Fällungsanalysen umfassen solche Arbeiten, wo aus der Maassflüssigkeit und der zu bestimmenden Substanz durch doppelte Zersetzung ein unlöslicher Körper ausgeschieden wird. Bei vollständigen Fällungen ist das Ende der Operation eingetreten, wenn durch einen ferneren Zusatz der Maassflüssigkeit keine Fällung mehr stattfindet. Dies wird entweder dadurch gefunden, dass in der meistens durch Schütteln abgeklärten Flüssigkeit durch einen Tropfen der Maassflüssigkeit keine sichtbare Trübung mehr veranlasst wird, wie bei der Bestimmung des Silbers durch Chlormetalle und umgekehrt, oder wenn das Fällungsmittel durch eine Reaction als im Ueberschusse vorhanden nachgewiesen wird, wie bei der Fällung der Phosphorsäure durch essigsäures Eisenoxyd (Reagenz: Blutlaugensalz), bei der Fällung des Zinkoxydes durch Ferridcyankalium (Reagenz: ein Eisenoxydulsalz). Alle Fällungsanalysen dieser Art haben das Unangenehme, dass man mit einer trüben Flüssigkeit arbeitet. Wenn der Niederschlag die Eigenschaft hat sich zu ballen, so kann die Flüssigkeit meistens durch Schütteln geklärt werden. Es sind aber überhaupt nur solche Fällungen bis zu Ende zu führen, wo der Niederschlag diese Eigenschaft besitzt, wie Chlorsilber, Cyansilber. Sind die Niederschläge pulverig, und setzen sie sich langsam ab, so kann die Fällung gar nicht zur Maassanalyse verwendet werden, und wir müssen deshalb mehrere der schärfsten Fällungen, wie der Schwefelsäure durch Barytsalze und umgekehrt, des Kalkes durch Kleeensäure und ähnliche, für unsere Zwecke verloren geben, weil wir das Ende der Operation nicht erkennen können.

Eine andere Art, die vollendete Zersetzung zu erkennen, besteht darin, dass man dem zu fällenden Körper einen Stoff zusetzt, welcher mit den Fällungsmitteln einen gefärbten Niederschlag giebt, wo aber



die Fällung des freiwillig zugesetzten Körpers erst dann eintreten kann, wenn die Fällung des zu messenden bereits vollendet ist. Wenn man den Chlormetallen etwas chromsaures Kali zusetzt, so wird durch die messende Silberlösung erst Chlorsilber gefällt, und etwa entstandenes rothes chromsaures Silberoxyd verschwindet, so lange als noch Chlormetall vorhanden ist. Sobald aber alles Chlorsilber gefällt ist, zeigt sich die röthliche Färbung des chromsauren Silberoxyds. Bei der Fällung der Schwefelsäure durch Bleisalze entsteht eine gelbe Färbung von Jodblei nach der Fällung der Schwefelsäure, wenn man eine kleine Menge Jodkalium den schwefelsauren Salzen vorher zugesetzt hat. Eine solche bloß zur Anzeige zugesetzte Substanz heisst Indicator.

Im Ganzen sind unsere Mittel in diesem Felde noch sehr beschränkt.

Ein ganz besonders günstiges Verhältniss findet statt, wenn der gebildete Niederschlag sich mit der zu zersetzenden Substanz in einem Atomverhältnisse zu einer löslichen Substanz verbindet. In diesem Falle wird das Fällungsmittel nur bis zur erscheinenden und bleibenden Trübung, aber nicht bis zur vollständigen Fällung zugesetzt. Liebig hat dies Verhältniss zur Bestimmung des Cyans durch Silber benutzt. Das gebildete Cyansilber ist in Cyankalium löslich, bis die Doppelverbindung Cyansilberkalium gebildet ist. Setzt man mehr Silber zu, so entsteht ein Niederschlag von Cyansilber, welcher sich nicht mehr löst. Wäre Chlorsilber in Chlornatrium ebenso löslich, so würde auch die Chlorbestimmung auf dasselbe Princip zu gründen sein. Da dies aber nicht der Fall ist, so muss hier vollständige Fällung eintreten.

### Zweites Capitel.

## C y a n.

(Cyanwasserstoff, Cyanmetalle.)

### a) Durch Silberlösung.

Maassflüssigkeit: Zehent-Silberlösung zu  $\frac{1}{10}$  At. = 10,797 Grm. reines metallisches Silber in Salpetersäure oder 16,997 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in Wasser zu 1 Litre gelöst.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 C.C. Silberlösung = 1 Pr. Substanz.	1 C.C. Silberlösung ist gleich
113) 2 At. Cyan	$2 C_2 N$	52	0,52 Gr.	0,0052 Gr.
114) 2 At. Cyanwasserstoff-säure . . . . .	$2 C_2 NH$	54	0,54 „	0,0054 „
115) 2 At. Cyankalium . . . . .	$2 Cy K$	130,22	1,302 „	0,013022 „



Diese schöne von Liebig angegebene Bestimmung des Cyans in seinen Verbindungen ist in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 77, S. 102 beschrieben worden. Sie gründet sich auf das im vorigen Capitel erwähnte Verhalten.

Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einer Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd langsam zugiesst, so entsteht ein Niederschlag, der bis zu einer gewissen Grenze beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, dann aber auf einmal bei fernerm Zusatze eine nicht mehr verschwindende Trübung veranlasst. Hat man vorher einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt, so erscheint an der Grenze der Fällung ebenfalls eine Trübung, die aber dann Chlorsilber ist.

Die mit Kali versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit enthält Cyankalium, in welchem Silberoxyd oder Chlorsilber bis zu dem Punkte löslich sind, wo sich die bekannte, aus gleichen Aequivalenten Cyankalium und Cyansilber ( $\text{Cy Ag} + \text{Cy K}$ ) bestehende Doppelverbindung gebildet hat, welche durch überschüssiges Alkali keine Zersetzung erfährt.

Wenn man demnach den Gehalt der Silberlösung an Silber kennt, und die bis zum Bleiben einer leichten Trübung nöthige Menge dem Maasse nach kennt, so hat man damit den Cyan- oder Blausäuregehalt der Flüssigkeit bestimmt. Denn ein Atom des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht genau 2 Atomen Blausäure.

Unsere Silberlösung hat die systematische Stärke von  $\frac{1}{10}$  Atom Silber im Litre. Dieselbe Flüssigkeit wird auch zur Chlorbestimmung verwendet. Es enthält jeder CC. derselben  $\frac{1}{10000}$  Atom Silber, und stellt  $\frac{2}{10000}$  Atom Cyan oder Blausäure dar, wie dies in der Rubrik des Capitels angenommen ist.

Der Beweis der Richtigkeit der Methode ist bereits von Liebig an der angeführten Stelle geführt worden, indem das durch vollständige Fällung erhaltene Cyansilber gewogen und daraus der Blausäuregehalt bestimmt wurde. Derselbe wurde dann mit dem auf maassanalytischem Wege erhaltenen Resultate zusammengestellt. Der Blausäuregehalt, welcher sich aus der Wägung des Cyansilbers zu 0,067 Proc. ergab, stellte sich nach der Maassmethode 1) zu 0,068, 2) zu 0,067 Proc. heraus. Ein andermal wurde eine noch verdünntere Blausäure durch Wägen des Cyansilbers zu 0,0466 Proc. Blausäure bestimmt, dann nach der Maassmethode bis zur beginnenden Trübung zu 0,0476 Proc., und durch vollständiges Ausfällen und Messen der Silberlösung zu 0,0469 Proc. bestimmt. Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass das Verfahren den besten Methoden, welche hierzu in Anwendung sind, an Sicherheit und Zuverlässigkeit gleich steht, während es dieselben an Schnelligkeit und leichter Ausführbarkeit weit übertrifft.

Es ist einleuchtend, dass, wenn man kein Aetzkali zusetzt, und die Blausäure vollständig mit der filtrirten Silberlösung ausfällt, gerade doppelt so viel Silberlösung angewendet werden muss, als bis zur begin-



nenden Trübung mit Aetzkali. Dies hat sich auch durch den Versuch bestätigt. Das gebildete Cyansilber hat die Eigenschaft sich flockig zu ballen, und durch heftiges Schütteln die fein vertheilten Körnchen Cyansilber an sich festzukleben, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass man die Wirkung eines ferneren Silberzusatzes deutlich wahrnehmen kann. Es ist dann die Methode ganz gleich jener der Fällung der Chlormetalle durch Silberlösung.

Bei Liebig waren in alkalischer Lösung 27 CC., in nicht alkalischer 53,5 CC. Silberlösung, ein andermal 15 und 29,5 CC. gebraucht worden; bei meinen Versuchen wurden 17,3 und 34,4 CC. Silberlösung verbraucht. Der Vorzug der halben Fällung besteht, ausser dem geringeren Verbrauch von Silber, welcher nicht in Anrechnung kommt, darin, dass man leichter einen entstehenden Niederschlag in einer klaren Flüssigkeit, als das Nichtmehrentstehen eines Niederschlages in einer trüben Flüssigkeit wahrnehmen kann. Im ersten Falle ist das Aufhören der Bildung eines Niederschlages, im zweiten Falle das Anfangen derselben zugleich das Ende der Maassoperation.

Zur eigenen Prüfung der Methode wurde eine frisch destillirte

Fig. 1. Blausäure stark mit Wasser verdünnt und davon zu den verschiedenen Operationen mit der Pipette gleiche Mengen abgestochen. Um dies gefahrlos zu thun, wurde eine Pipette am oberen Ende mit einem Kautschukrohre und Quetschhahn, und darüber, in der Kautschukröhre steckend, mit einem Glaubersalzkalkröhrchen versehen (Fig. 1). Indem man den Quetschhahn öffnet, saugt man an bis über die Marke, lässt durch passendes Oeffnen des Hahnes bis an den Nullpunkt der Theilung zurücklaufen, und lässt nun in ein passendes Gefäss die ganze Menge ablaufen. Man hat dies an den Griffblättchen des Quetschhahns ganz in seiner Gewalt bis auf die Breite eines Haares. Statt einer Vollpipette musste man hier eine graduirte anwenden.

Aus der Rubrik dieses Capitels geht hervor, dass 0,54 Grm., oder wenn wir eine so verdünnte Blausäure mit reinem Wasser im specif. Gewichte gleichstellen, 0,54 CC. abzumessen sind, wenn 1 CC. Silberlösung 1 Proc. Blausäure vorstellen soll. Da jedoch die Blausäure nicht viele Procente halten konnte, so wurde die 10fache Menge oder 5,4 CC. Blausäure ablaufen gelassen. Sie forderte bis zur leichten Trübung

9,1 CC. Silberlösung = 0,91 Proc. Blausäure.

Nun wurden 10,8 CC. Blausäure ablaufen gelassen; sie forderten

18,2 CC. Silberlösung = 0,91 Proc. Blausäure.

Jetzt wurden 10 CC. Blausäure ablaufen gelassen, ganz mit Silberlösung gefällt und das Cyansilber auf einem Filtrum



Pipette zu  
Blausäure.



gesammelt, dem ein anderes an Gewicht gleich gemacht war. Nach dem Auswaschen wurden beide Filter nebeneinander in einem warmen Raume getrocknet, bis keine Gewichtsveränderung mehr stattfand. Das Cyansilber wog 0,454 Grm.

1 At. Cyansilber (133,97) entspricht 1 At. Blausäure (27); folglich sind 0,454 Grm. Cyansilber  $= \frac{0,454 \cdot 27}{133,97} = 0,0915$  Grm. Blausäure.

Da diese in 10 CC. enthalten waren, so sind sie = 0,915 Proc. Blausäure. Es ist also auch hier die vollkommenste Uebereinstimmung zwischen Maass- und Gewichtsmethode, nur dass das erste Resultat in ungefähr 5 Minuten gewonnen ist.

In gleicher Art, wie die wässerige Blausäure, kann auch das officinelle Bittermandelwasser und Kirschchlorbeerwasser auf seinen Gehalt an Blausäure geprüft werden. Häufig ist jedoch dieses Wasser trüb, was die Beurtheilung des Endes der Operation etwas erschwert. Man setzt deshalb so viel starken Weingeist zu, bis die Trübung verschwunden ist. Im Falle das Wasser klar ist, hat man diesen Zusatz nicht nöthig. Bei der wässerigen Blausäure fanden wir 5,4 CC. als eine passende Grösse zur Probe. Die Cubik-Centimeter Silberlösung werden dann durch 10 dividirt, oder das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt.

Bei Bittermandelwasser nimmt man wegen seines geringen Gehaltes die 100fache Menge oder 54 CC. und rückt das Komma nachher um zwei Stellen links.

54 CC. *Aq. Amygdal. amar.* mit Aetzkali und Weingeist versetzt, erforderten in zwei Proben

1) 9,8 CC.,

2) 9,85 CC.  $\frac{N}{10}$  Silberlösung.

Dies entspricht also einem Gehalte von Blausäure:

1) 0,098 Proc.

2) 0,0985 „

Da das *Aq. Amygdal. amar.* mit Weingeistzusatz bereitet wird, so ist sein specif. Gewicht meistens 0,9856, und um 54 Grm. abzupipettiren,

müsste man  $\frac{54}{0,9856} = 54,8$  CC. abmessen. Es würde dies den oben

gefundenen Gehalt auf 0,099 Proc. erhöhen. Die *Pharm. boruss. ed. VI.*

verlangt einen Gehalt von  $\frac{2}{3}$  Gran wasserleerer Blausäure auf die Unze

oder 0,139 Proc. Es ist aber erfahrungsmässig, dass, wenn man genau nach der Vorschrift arbeitet, diese Stärke äusserst selten erreicht wird. Die Messung dieser destillirten Wasser giebt im Erkennen nicht die Schärfe, wie reine destillirte Blausäure.

Um seine Methode auch den Pharmaceuten zugänglich zu machen, welche in der Mehrzahl nicht mit Grammgewicht und Cubikcentimeter-



büretten versehen sind, hat Liebig die Probeflüssigkeit auf Unzen und Grane gestellt.

Man löse 63 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in destillirtem Wasser auf, so dass die ganze Flüssigkeit  $12\frac{1}{2}$  Unzen oder 6000 Gran beträgt\*). Von dieser Flüssigkeit entsprechen 300 Gran oder 5 Drachmen einem Gran wasserleerer Blausäure. Man tarirt bei der Prüfung der medicinischen Blausäure das Gefäss mit der Silberlösung. Sodann wägt man 100 Gran Blausäure genau ab, verdünnt sie mit 3 bis 4mal soviel Wasser, fügt etwas Aetzkali und einige Tropfen Kochsalzlösung zu, und tröpfelt nun die Silberlösung in die Blausäure, indem man diese beständig umschwenkt, bis eine sichtbare bleibende Trübung entsteht.

Man bestimmt nun durch Zulegen von Gewicht zur Silberlösung die Menge, welche von dieser verbraucht wurde, und berechnet daraus den Gehalt der Blausäure in Granen, die in dem Falle, dass man 100 Gran abgewogen habe, natürlich auch Procente sind. Die verbrauchten Grane der Silberlösung dividirt durch 300 geben die Grane oder Procente an wasserfreier Blausäure. Von Bittermandelwasser wiegt man eine grössere Menge, etwa 500 Gran (1 Unze, 1 Scrupel), ab und verfährt ebenso.

Ebenfalls zur Bestimmung des Cyans im Cyankalium wird die Methode mit Erfolg angewendet. Man lässt in diesem Falle den Zusatz von Aetzkali weg.

Man wägt 5 Grm. des Salzes ab, löst zu 500 CC. auf, in welchem Falle jeder CC. 0,010 Grm. des rohen Salzes enthält. Nimmt man von dieser Lösung mit der Pipette 10 CC., so enthalten diese 0,100 Grm. des Salzes.

Man bringt die klare, nöthigenfalls filtrirte Lösung unter die Bürette und lässt Silberlösung bis zur erscheinenden Trübung einlaufen.

Es ist zu bemerken, dass, wenn das Cyankalium Spuren von Schwefelkalium enthält, welches von dem Gehalte der Pottasche an schwefelsaurem Kali herkommt, die Flüssigkeit sich etwas färbt und trübt. Man

\*) Wollte man überhaupt die in die Pharmacie einschlagenden maassanalytischen Operationen auf Unzen und Grane stellen, so würde die  $12\frac{1}{2}$  Unzenflasche an die Stelle der Litreflasche, und das Volumen von 10 Gran Wasser an die Stelle des Cubikcentimeters treten. Ich kann jedoch nicht für eine solche Mundrechtmachung stimmen, denn die Mehrzahl der Apotheker würde auch so von dem Verfahren keinen Gebrauch machen, und die höher Strebenden sich auch ohne dies Grammengewichte zu verschaffen wissen. Es würden auch die nach 10 Gran Volumen getheilten Büretten mindestens ebenso theuer, sicherlich aber viel ungenauer sein, als die nach CC. getheilten. Die Verschiedenheit des Medicinpfundes in den einzelnen deutschen Staaten würde die Anwendung getheilter Röhren ganz illusorisch machen. Und da Preussen die Abschaffung des gewöhnlichen bürgerlichen Gewichtes schon beschlossen hat, so würde gar keine Veranlassung mehr zu der Verewigung einer solchen Verwirrung vorliegen, als sie durch doppelte Büretten und Maassflüssigkeiten hervorgerufen werden würde.



kann dies beseitigen, wenn man der ganzen Lösung vorher einige Tropfen Zinkvitriollösung zusetzt und dann filtrirt.

Nach der Rubrik wären 1,302 Grm. Salz aufzulösen, wenn die CC. Silberlösung direct die Procente von Cyankalium anzeigen sollen. Da unsere Flüssigkeit nur  $\frac{1}{100}$  Salz enthält, so müsste man 130,2 CC. ab-

messen, damit ebenfalls die verbrauchten CC. direct Procente anzeigen.

Würde man 13 CC. abmessen, so hätte man die CC. mit 10 zu multipliciren, um den Procentgehalt zu erhalten.

Von einem käuflichen Cyankalium wurden 5 Grm. abgewogen, zu 500 CC. gelöst, und von dieser Flüssigkeit mit der Pipette abgemessen.

1)	10	CC. =	3,8	CC. $\frac{N}{10}$	Silberlösung.
2)	20	„ =	7,6	„ „ „ „	„
3)	30	„ =	11,5	„ „ „ „	„
4)	40	„ =	15,2	„ „ „ „	„
5)	13	„ =	4,95	„ „ „ „	„
6)	130	„ =	49,4	„ „ „ „	„

Die übereinstimmenden

Nummern 1, 2 und 4 geben 49,4836 Proc.

Nummer 5 giebt 49,5 „

„ 6 „ 49,4 „

Es zeigte dies Cyankalium also noch nicht einmal die Hälfte seines Gewichtes an reiner Substanz.

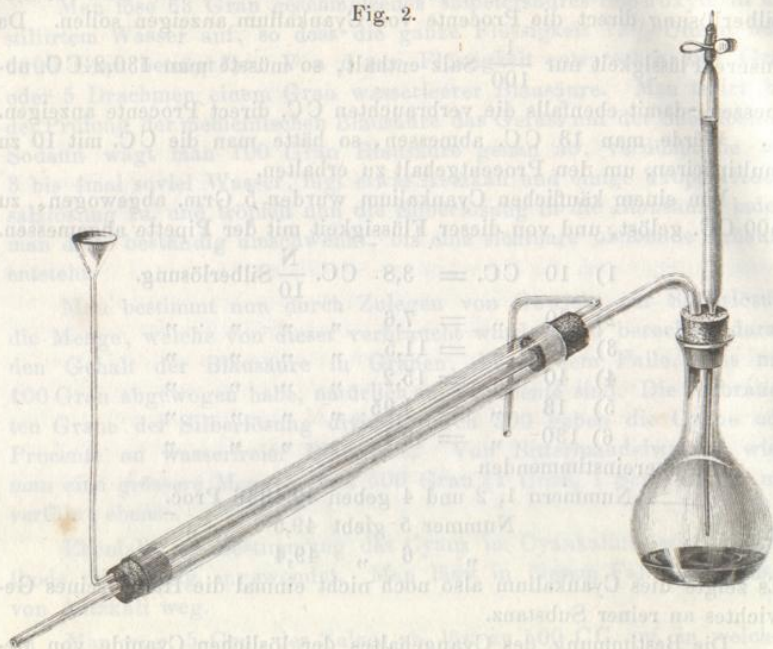
Die Bestimmung des Cyangehaltes der löslichen Cyanide von Metallen, wie Quecksilbercyanid, und der löslichen Doppelcyanüre kann nicht direct nach der Methode ausgeführt werden, sondern es muss der Blausäuregehalt erst durch eine Destillation isolirt werden. Da aber die Blausäure durch Gegenwart freier Säuren leicht theilweise in Ameisensäure übergeht, so ist es nothwendig, dass zu keiner Zeit der Destillation überschüssige Säure vorhanden sei. Es wird dies leicht durch einen Apparat bewirkt, welchen Carl Mohr\*) gerade zu diesem Zwecke angegeben hat (Fig. 2 auf folg. Seite). Der kleine Destillationskolben trägt einen doppelt durchbohrten Kork, durch dessen eine Oeffnung die Destillationsröhre, durch die andere eine mit reiner Salzsäure gefüllte, in eine lange Spitze ausgezogene Glasröhre geht. Diese ist oben mit einem Kautschukröhrchen verbunden, welches mit Quetschhahn geschlossen ist, und ein kleines gläsernes Saugröhrchen trägt. Im Uebrigen ist die Vorrichtung wie Fig. 62 (Seite 65) des ersten Theils. Nachdem man die zu analysirende Substanz abgewogen und in das Kölbchen gebracht hat, saugt man die Pipettenröhre voll reiner Salzsäure von gewöhnlicher Stärke, und befestigt das Kölbchen an den Kork. Man erhitzt die Flüssigkeit zum gelinden Kochen, und lässt nun Salzsäure

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 110.



tropfenweise hineinfällen. Dieselbe wird von dem Uebermaasse der Cyanverbindung gebunden und die Blausäure destillirt mit Wasser über.

Fig. 2.



Destillation der Blausäure.

Man erreicht in dieser Art, dass während der Destillation niemals freie Salzsäure vorhanden ist, und dass gegen Ende der Operation, wo die Salzsäure im Ueberschuss vorhanden sein muss, keine Blausäure mehr da ist. Bei guter Abkühlung der Kühlröhren kann man das Ende der Destillationsröhre noch in vorgelegtes verdünntes Aetzkali eben eintauchen lassen. Gegen Ende zieht man die Auffangflasche etwas ab, und lässt durch das nachkommende Wasser die Röhre ausspülen.

Man erhält den ganzen Cyangehalt in Gestalt von Blausäure an Kali gebunden, also als Cyankalium, dessen Gehalt man in bekannter Weise mit Silberlösung bestimmt.

#### b) Durch Kupferlösung.

Eine dieser Bestimmungsmethode ganz parallel laufende ist von Carl Mohr\*) angegeben worden.

Wenn man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten blausäurehaltigen Flüssigkeit eine Lösung eines Kupferoxydsalzes zufügt,

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd 94, S. 198 u. Bd. 95, S. 110.



so verschwindet so lange die blaue Farbe von Kupferoxyd-Ammoniak, bis die aus gleichen Aequivalenten bestehende Verbindung von Kupfercyanür und Cyanammonium gebildet ist. Jeder Tropfen Kupferlösung erzeugt einen lazurblauen Flecken, der beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, und führt man die Operation in einer weissen Porzellanschale aus, so lässt sich die leiseste Spur der blauen Farbe auf dem weissen Untergrunde mit der grössten Schärfe erkennen. Anfangs verschwindet die blaue Farbe augenblicklich, gegen Ende aber etwas langsamer, und man hat erst die verbrauchten Volumina zu notiren, wenn die Flüssigkeit nach Verlauf einiger Augenblicke dieselbe Farbe zeigt; alsdann verschwindet sie nicht wieder.

Aus dem Umstande, dass von einer Zehent-Kupfervitriollösung (12,468 Grm. Kupfervitriol aufs Liter) fast ganz genau ebensoviel Cubikcentimeter gebraucht wurden, als von der Zehent-Silberlösung, schloss C. Mohr, dass sich eine analoge Verbindung, nämlich Kupfercyanid-Cyanammonium, bilde, obgleich diese Verbindung noch nicht bekannt war. Die Versuche, diese Verbindung darzustellen\*), gaben kein Resultat, und wenn man die Endflüssigkeit mit Säuren übersättigte, so schlug sich auch nur Kupfercyanür nieder. Liebig\*\*) hat nun darauf aufmerksam gemacht, dass sich allerdings nur Kupfercyanür bilde, und dass nothwendig die Hälfte des Cyans austrete. Er untersuchte nun, was aus diesem Cyan geworden sei.

Zu diesem Zwecke übergoss er kohlen-saures Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat mit Ammoniak und setzte Blausäure zu, bis alles Kupferoxyd gelöst war. Die Lösung fand ohne Cyanentwicklung statt; die Flüssigkeit ist farblos oder schwach gelblich gefärbt. Sie wurde mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd zersetzt und gekocht, bis das Kupfer ausgefällt war, dann zur Entfernung alles Ammoniaks abgedampft und das gebildete Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Wenn sich durch die Wirkung des aus dem Kupfercyanid ausscheidenden Cyans lösliche Zersetzungsproducte gebildet hatten, so mussten sie in dieser blausäurehaltigen Flüssigkeit enthalten sein.

Beim Abdampfen schieden sich in der That weisse Krystalle aus, die mit einer anfangs schmierigen, zuletzt ebenfalls krystallinisch erstarrenden Mutterlauge umgeben waren. Die Krystalle bestanden aus Harnstoff und oxalsaurem Harnstoff, welcher, kalt mit Weingeist behandelt, Harnstoff an dieses Lösungsmittel abgab. Das Cyan des Kupfercyanids zerlegt sich mit dem freien Ammoniak demnach auf eine ganz ähnliche Weise, wie von Wöhler beim Einleiten von Cyangas in Ammoniakflüssigkeit beschrieben worden ist.

Die Bildung des Harnstoffs oder des cyansauren Ammoniaks setzt natürlich die gleichzeitige Entstehung von Blausäure voraus, gerade wie

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 202.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 118.



bei der Einleitung von Chlorgas in Kali Chlorsäure und Chlorwasserstoff, resp. Chlorkalium entsteht. Es ist einleuchtend, dass die Bildung derselben auf die Methode der Blausäurebestimmung von Einfluss sein muss. Liebig hat gefunden, dass die Menge der verbrauchten Kupferlösung für eine und dieselbe Menge Blausäure sich nicht gleich bleibe, sondern mit der Menge und Concentration des Ammoniaks ändere. Mit der Silbermethode zeigte die Kupferlösung immer etwas mehr Blausäure in der Lösung an, als ursprünglich darin vorhanden war. So wurden zu 10 CC. Blausäure verbraucht:

Silberlösung	Kupferlösung
12 CC.	12,8 CC.
12 „	13 „
12,2 „	13,4 „
11,9 „	12,9 „
Mittel: 12,05 „	13,02 „

Bei gewissen Concentrationen und in Fällen, wo sich das Cyan und die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zersetzen, giebt Liebig zu, dass sie eben so genaue Resultate wie die Silberlösung geben könne. Die Analysen der zusammengesetzten Cyanverbindungen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 110), welche Carl Mohr mittheilt, gaben ausgezeichnet stimmende Zahlen.

Die Kupfermethode hat demnach wegen Möglichkeit abweichender Zersetzung einen Nachtheil gegen die Silbermethode, dagegen ist die Beurtheilung des Endes der Operation in trüben Flüssigkeiten, wie bei Bittermandelwasser, schärfer als bei der Silbermethode.

### Drittes Capitel.

## C h l o r.

### a) Durch Silberlösung.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Silberlösung = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Silberlösung ist gleich
95) Chlor . . . . .	Cl	35,46	0,3546 Grm.	0,003546
116) Chlorkalium .	ClK	74,57	0,7457 „	0,007457
117) Chlornatrium	ClNa	58,46	0,5846 „	0,005846
118) Chlorammonium . . . . .	ClNH <sub>4</sub>	53,46	0,5346 „	0,005346
Jede Chlorverbindung . . . . .	Gewöhnliche Formel	Gewöhl. At.-Gew.	$\frac{1}{100}$ Atom.	$\frac{1}{10000}$ Atom.



Das Chlor in Verbindung mit basischen Metallen, mit denen es Salze bildet, kann am vollständigsten durch eine titrirte Silberlösung gefällt werden. Da es durch doppelte Zersetzung mit dem Silber sich zu Chlorsilber vereinigt, so muss es in der zu fällenden Verbindung in gleicher Art vorhanden sein wie in dem Chlorsilber. Ist das Chlor mit einem Körper in Verbindung, welcher in seinen chemischen Beziehungen sehr vom Silber abweicht, so kann es nicht mit Silbersalzen gefällt werden. So z. B. nicht im Chlorkohlenstoff, Chlorphosphor. In der Chlorsäure ist das Chlor nur die Grundlage einer Sauerstoffsäure, und kann ebenfalls nicht als Chlorsilber gefällt werden. Bei der grossen Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und in Salzlösungen mit Sauerstoffsäuren sieht man die Fällung des Silbers als vollständig an. Das Chlorsilber ist jedoch merkbar löslich in Lösungen von Chlorkalium, Chloratrium, Chlorammonium. Allein diese Verbindungen können bei unseren Operationen im letzten Augenblicke gar nicht mehr vorhanden sein, weil wir gerade eine vollständige Zersetzung der Chlorometalle beabsichtigen.

Die Silberlösung, welche zu diesen Fällungen dient, ist die gewöhnliche zehentnormale mit  $\frac{1}{10}$  Atom = 10,797 Grm. Silber im Litre.

Zu verschiedenen Operationen muss sie neutral sein, und es ist deshalb zweckmässig, dass man die ganze Menge neutral mache. Das gewalzte und genau abgewogene Silber wird in reiner Salpetersäure gelöst, wobei das Gefäss mit einem concaven Glase bedeckt ist, um Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Nachdem die Lösung vollständig statt gefunden, spritzt man das Deckglas mit destillirtem Wasser in die Flüssigkeit ab, und lässt ohne Kochen an einem warmen Orte oder im Sandbade zur Trockne verdampfen. Man löst in destillirtem Wasser auf und spült mit reichlichem Abwaschen in die Litreflasche, die man bis an die Marke anfüllt und durch Umrütteln innig mischt.

Als Gegenflüssigkeit bereitet man sich eine Kochsalzlösung, welche  $\frac{1}{10}$  Atom = 5,846 Grm. trockenes Kochsalz im Litre enthält. Das Nähere zur Bereitung dieser Flüssigkeit wird im folgenden Capitel unter Silberanalyse mitgetheilt werden.

Die Atomgewichte des Silbers und des Chlors sind diejenigen, welche mit der grössten Schärfe bekannt sind. Sie sind sogar durch Fällungen geprüft und festgestellt worden, also durch dieselbe Operation, womit wir sie in Anwendung ziehen. Wenn man reine Substanzen anwendet, so sind die richtig bereiteten Probeflüssigkeiten ganz gleichwerthig, d. h. sie zersetzen sich in gleichem Volumen.

Zwei sehr genau getheilte Quetschhahnbüretten wurden neben einander aufgestellt, und aus jeder 30 CC. in ein reines Glas ablaufen gelassen. Als nach tüchtigem Umschütteln und Erwärmen die Flüssigkeit sich abgeklärt hatte, wurden zwei Portionen in zwei Reagenzgläser klar abgegossen. In der einen wurde 1 Tropfen Silberlösung, zu der



anderen 1 Tropfen Kochsalzlösung hinzugesetzt; es zeigte sich in keiner eine sichtbare Trübung. Man erhält also aus reinen Materialien mit richtigen Gewichten und gleichgetheilten Büretten übereinstimmende Flüssigkeiten und richtige Erscheinungen. Die Bestimmung des gebundenen Chlors durch vollständige Fällung mit Silber kann demnach zu richtigen Resultaten führen, allein sie ist sehr zeitraubend, und weit davon entfernt, den Ansprüchen an eine maassanalytische Operation zu genügen. Will man durch eine vollständige Fällung mit Silber das Chlor bestimmen, so verfährt man in der folgenden Art.

Man löst die gewogene Chlorverbindung in destillirtem Wasser auf, setzt etwas reine Salpetersäure zu, und lässt aus der bis Null gefüllten Bürette Silberlösung einlaufen, indem man fortwährend umschüttelt. So lange man an der Oberfläche der Flüssigkeit deutliche weisse Niederschläge sich bilden sieht, fährt man mit Eingiessen fort. Es tritt jedoch bald ein Zeitpunkt ein, wo man den sich bildenden Niederschlag nicht mehr von dem bereits suspendirten unterscheiden kann, weil der erste jeden Augenblick dünner, der letzte immer stärker wird. Es bleibt dann nichts übrig, als die Flüssigkeit sich abklären zu lassen. Dies kann durch Erhitzen bis nahe zur Kochhitze, noch besser aber durch Erwärmen im Sande oder Wasserbade geschehen. Der Niederschlag ballt sich fester zusammen, und nimmt durch Schütteln die noch schwebenden Theilchen in sich auf, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass sie bläulich durchschimmern lässt und dass man einen neuen Niederschlag wieder erkennen kann. Man lässt nun wieder Silberlösung eintropfen, schüttelt leise im Kreise herum und fährt so fort, bis man nicht mehr deutlich wahrnehmen kann. Alsdann muss man wieder absetzen lassen, und zwar vollständiger als das erstemal, weil nun neue Trübungen immer schwächer werden. Die Fällung erscheint auch nicht mehr sogleich, sondern erst dann, wenn die Flüssigkeit einige Augenblicke ruhig gestanden hat, indem sich dann erst Substanz genug begegnet ist, um eine Fällung zu veranlassen. Der letzte Moment der Operation ist der unangenehmste, weil es sehr schwer ist, nichts zu sehen, und zuletzt doch nichts mehr zu beobachten ist. Man bleibt deshalb immer unsicher, ob man nicht einige Tropfen zu viel zugegeben hat. Gegen diese Art der Chlorbestimmung gebe ich immer einer Gewichtsbestimmung nach der folgenden Art den Vorzug.

Man fälle das angesäuerte, in warmem destillirten Wasser gelöste Chlormetall mit gewöhnlicher Silberlösung ohne Titre, bringe durch Umschütteln und Erwärmen schnell zum Absetzen, und ziehe mit einem Quetschhahnheber die klare Flüssigkeit einigemal ab. Jetzt spüle man den ganzen Niederschlag in einen sehr leichten Porzellantiegel, lasse wieder absetzen und ziehe noch einigemal mit dem Heber ab, wenn die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Der Niederschlag wird mit etwas Salzsäure versetzt und ein Stückchen reines destillirtes Zink hineingelegt, der Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt in warmen Sand gestellt.



Nachdem das Chlorsilber vollkommen reducirt ist, was man sehr leicht daran sieht, dass beim Umrühren keine weisse Körnchen sich mehr zeigen, fülle ich mit heissem Wasser voll, lasse absetzen und ziehe ab. Nun wird noch einmal Salzsäure zugegeben, um etwaige Reste von Zink zu lösen, die sich bald durch Wasserstoffentwicklung verrathen. Zuletzt wird mehrmal mit heissem destillirten Wasser ausgewaschen und der Niederschlag mit einem zusammengefalteten Stück Filtrirpapier in Berührung gebracht. Es saugt dies noch den Rest von Flüssigkeit ein, die in demselben verdunstet. Nachdem alles scharf getrocknet ist, entfernt man das Filtrirpapier, was ohne Verlust geschehen kann, und wägt das metallische Silber durch Tareiren des Tiegels und Herausnehmen. Diese Operation nimmt nicht viel mehr Zeit hinweg, als eine vollständige Fällung.

Um die Schwierigkeit der Beendigung dieser Operation zu heben, hat Levol\*) vorgeschlagen, der Chlorverbindung etwas phosphorsaures Natron zuzusetzen, wo alsdann nach Beendigung der Fällung des Chlormetalles die hervortretende gelbe Farbe des phosphorsauren Silberoxyds das Anzeigen der Vollendung der Operation sein sollte. Ich fand bei einer Prüfung diese Methode ganz unbrauchbar, indem sie ganz falsche Zahlen gab. Der Grund davon liegt in der sehr schwach gelben Farbe des phosphorsauren Silberoxyds, welche erst in mitten des copiösen Chlorsilberniederschlags dann sichtbar wird, wenn schon ein grosser Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden ist.

Aus einer Bürette wurde  $\frac{N}{10}$  Kochsalzlösung auslaufen gelassen, und unter Zusatz von phosphorsauerm Natron die Fällung vorgenommen. Es wurden folgende Mengen verbraucht:

Kochsalzlösung	Silberlösung
5 CC.	6,3 CC.
10 „	12,4 — 13 „
15 „	17,8 — 18 „

während beide Zahlenreihen hätten ganz gleich sein müssen. Es war also in jedem Falle die vollständige Fällung ansehnlich überschritten.

Um die Vorzüge der Idee nicht aufzugeben, substituirt ich an die Stelle des phosphorsauren Natrons einfach-chromsaures Kali mit einem über alle Erwartung gehenden Erfolg. Das gebildete chromsaure Silberoxyd ist blutroth, erscheint in einer schwach gelblichen Flüssigkeit sehr deutlich und verschwindet, so lange Chlormetall vorhanden ist, beim Umschütteln augenblicklich. Man ist deshalb über die zur Fällung nöthige Menge kaum um einen Tropfen im Unklaren. Wenn die Operation vollendet ist, hat die Flüssigkeit und der Niederschlag eine deutlich röthliche Färbung. Noch schlagender würde die Erscheinung sein, wenn das chromsaure Kali selbst farblos wäre, und ich hatte zu diesem Zwecke einmal das arseniksaure Natron in Anwendung gezogen. Es

\*) *Bulletin de la Société d'encouragement.* Avril 1853, p. 220.



ist viel besser als das phosphorsaure, weil das arseniksaure Silberoxyd eine dunkle braunrothe Farbe hat, es steht jedoch dem chromsauren Kali trotz der gelblichen Farbe dieses Salzes weit nach, weil die blutrothe Farbe des Niederschlages viel in die Augen fallender ist. Um zunächst den Parallelismus beider Lösungen unter Zusatz von chromsaurem Kali zu prüfen, wurden wieder zwei Büretten in der Etagere neben einander gestellt und beliebige Mengen Kochsalzlösung auslaufen gelassen, und dann unter Beachtung der rothen Färbung mit Silberlösung gemessen. Nachdem eine Operation vollendet war, wurden beide Röhren abgelesen und notirt, und die neue Flüssigkeit in die bereits gebrauchte hineingelassen.

$\frac{N}{10}$ Kochsalzlösung.	$\frac{N}{10}$ Silberlösung.
4,2 CC.	4,3 CC.
6,7 „	6,8 „
11 „	11,1 „
12 „	12,1 „
17,65 „	17,75 „
18,2 „	18,3 „
25,85 „	25,95 „
26 „	26,1 „

Es war also constant von der Silberlösung  $\frac{1}{10}$  CC. mehr verbraucht

worden, und dies war diejenige Menge, welche über den eigentlichen Fällungsprocess hinaus nothwendig war, um die Anzeige zu geben. Wenn man von der Kochsalzlösung einen Tropfen in die geröthete Flüssigkeit einlaufen liess, um die canariengelbe Farbe wieder herzustellen, so standen beide Büretten vollkommen gleich. Jede der obigen in einer Horizontallinie stehenden zwei Zahlen sind eine vollständige Analyse und, wegen der Gleichheit der Zahlen, mit richtigen Resultaten. Es konnte nach solchen Vorgängen gar nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Methode zu directen Analysen anwendbar sei.

Wenn salpetersaures Silber mit neutralem chromsauren Kali zusammenkommt, so entsteht chromsaures Silberoxyd, ein in Wasser unlösliches Salz von lebhaft rother, dem Blute ähnlicher Farbe. Wird aber das chromsaure Silberoxyd mit einer Auflösung eines Chlormetalle übergossen, so setzt es sich sogleich in Chlorsilber und ein lösliches chromsaures Salz um. Das chromsaure Silberoxyd ist in freien Säuren löslich, kann also in sauren Lösungen gar nicht entstehen, und es ist dies der Grund, warum die Silberlösung neutral sein muss. Dagegen findet die Umsetzung auch in alkalischen Lösungen, welche überschüssiges kohlen-saures Natron enthalten, statt, jedoch dürfen diese aus einem anderen Grunde nicht viel von diesem Salze enthalten. Es entsteht nämlich alsdann kohlen-saures Silberoxyd, welches sich zwar auch mit Chlormetallen umsetzt, da es aber keine besondere auffallende Farbe hat, unseren Zwecken nicht entspricht. Daraus geht denn hervor, dass die zu



prüfenden Flüssigkeiten, sowie die Silberlösung, möglichst neutral oder schwach alkalisch sein müssen. Die Silberlösung wird nun ein für allemal neutral dargestellt. Hat man ein lösliches Chlormetall unter Händen, welches neutral ist, so bleibt die Flüssigkeit auch durch die Zersetzung neutral, und man kann ruhig bis zu Ende fortgehen. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch, wie Pottasche, Soda, so muss der grösste Theil des kohlen-sauren Alkalis durch eine unschädliche Säure, Salpetersäure oder Essigsäure, weggenommen werden, wozu man sich des Lackmuspapiers als Hilfe bedient. Sauer darf die Flüssigkeit in keinem Falle werden, weil sie alsdann von selbst eine röthliche Farbe annimmt und chromsaures Silberoxyd sich gar nicht oder sparsam niederschlägt. Während des Fällens muss die Flüssigkeit eine schwach rein canariengelbe Farbe haben, und an den Einfallsstellen des Silbers dunkelrothe Flecken zeigen. Eine schwache Alkalität schadet weniger, weil das chromsaure Silberoxyd alsdann in dem kohlen-sauren sehr gut wahrgenommen werden kann.

Die Menge des zuzusetzenden chromsauren Kalis habe ich niemals ganz gleich genommen, und dennoch übereinstimmende Resultate erhalten. Man nehme im Allgemeinen nur 4 bis 5 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsaurem Kali. Bei stärkerem Chlorgehalt erscheint anfänglich gar keine rothe Färbung, gegen Ende aber um so deutlicher, da der Abstich gegen das farblose Chlorsilber sehr deutlich ist. Hat man zuviel chromsaures Kali genommen, so ist der Farbenwechsel von roth gegen gelb nicht so deutlich. Bei Lichte sind die Versuche sehr scharf, weil dann die gelbe Farbe, aber nicht die rothe, verschwindet. Wenn man zuviel Silber hinzugelassen und eine stark rothe Färbung erzeugt hat, so kann man den Versuch wieder durch  $\frac{N}{10}$  Kochsalzlösung in Ordnung bringen. Man lässt tropfenweise aus der in Zehntel CC. getheilten Quetschhahnbürette die Kochsalzlösung eintröpfeln, bis die rothe Farbe auf einmal wieder weicht oder bis ein neuer Tropfen keine hellgelbe Färbung mehr in der Flüssigkeit wahrnehmen lässt. Die verbrauchten CC. Kochsalzlösung zieht man der Silberlösung als gleichwerthig geradezu ab.

Um die Genauigkeit der Resultate zu prüfen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

0,2 Grm. chemisch reines abgeknistertes Kochsalz erhielten 34,4 CC. Silberlösung, und dagegen 0,1 CC. Kochsalzlösung. Dies macht 34,3 CC. Silberlösung = 0,2005178 Grm. Kochsalz.

0,2 Grm. reines Chlorkalium, zweimal in gerade richtiger Färbung ausgefällt, erforderten:

1) 26,8 CC. Silberlösung.

2) 26,8 „ „

Dies giebt jedesmal  $26,8 \times 0,007457 = 0,19985$  Grm. Chlorkalium.

0,2 Grm. Salmiak erforderten 37,35 CC. Silberlösung,

0,2 Grm. Salmiak von 37,35 — 74,6 CC. = 37,25 CC. Silberlösung,



Der erste Versuch giebt 0,19967 Grm; der zweite 0,199138 Grm. Salmiak.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, dass die alkalischen Chloride mit grosser Schärfe nach dem Verfahren bestimmt werden können. Eigentlich wird nur der Chlorgehalt bestimmt und die Natur der Basis aus anderweitigen Anzeigen erschlossen. Dasselbe findet auch bei der Bestimmung des Chlors durch Wägung des Chlorsilbers statt. Die Ueberschrift des Capitels besagt auch nichts als eine Chlorbestimmung. Um von dem Verfahren eine Anwendung auf Substanzen von unbekanntem Gehalt zu machen, wurden Pottasche, rohes Glaubersalz, Harn, Brunnenwasser, Mineralwasser und ähnliche Gegenstände mit dem besten Erfolge gemacht.

5 Grm. rohes Glaubersalz erforderten 3,1 CC. Silberlösung. Diese repräsentirten eigentlich 0,01099 Grm. Chlor. Da aber dies Chlor nur an Natrium gebunden sein kann, so berechnen wir es nach Nro. 117 der Rubriken auf Chlornatrium, und zwar giebt es 0,01812 Grm. Chlornatrium = 0,3624 Procent.

1 Grm. *Kali carbon. depuratum* mit Salpetersäure nahe gesättigt, erforderte in zwei ganz gleichen Versuchen jedesmal 6,2 CC. Silberlösung. Auf Chlorkalium berechnet, geben sie

0,0462334 Grm. = 4,62334 Procent.

Reines chromsaures Silberoxyd wird von kohlen-saurem Natron nicht zersetzt.

In gleicher Art lässt sich der Chlorgehalt im Salpeter, in der Salpetersäure und im chlo-sauren Kali bestimmen. Gerade für solche kleine-Chlorgehalte in grösseren Mengen fremder Salze ist die Methode ausgezeichnet, indem man hier die Absatzmethode gar nicht gebrauchen kann. Da nämlich im Ganzen zu wenig Chlorsilber entsteht, als dass es sich ballte, so kann man auch durch Schütteln die Flüssigkeit nicht klar machen, und das Absetzenlassen bis zur Abklärung dauert ganze Tage lang.

1 Grm. käufliches chlo-saures Kali erforderte 2,1 CC. Silberlösung; 2 Grm. 4,2 CC. derselben Lösung = 0,01276 Grm. = 1,276 Proc. Kochsalz oder die entsprechende Menge Chlorkalium.

0,5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem chromsauren Kali im Ueberschuss versetzt. Es waren also äquivalente Mengen von chromsaurem Baryt und Chlorkalium entstanden. Der Ueberschuss an chromsaurem Kali gab die Anzeigen. Vorsichtig mit Silberlösung gefällt, erforderten sie 40,8 CC. Silberlösung, und diese mit 0,012205 multiplicirt, geben 0,497964 Grm. krystallisirtes Chlorbarium statt 0,500 Grm.

Bei einer Wiederholung mit frischem 0,500 Grm. Salz wurden 41,4 CC. Silberlösung und 0,6 CC. Kochsalzlösung verwendet, also ebenfalls 40,8 CC. Silberlösung.

0,5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum wurde in destillirtem Wasser gelöst, mit kohlen-saurem Natron gefällt, bis rothes Lackmuspapier ge-



blünet wurde, dann filtrirt, und das Filtrat unter Zusatz von chromsaurem Kali gefällt. Es wurden 40,6 CC. Silberlösung verbraucht, berechnen wir diese auf Chlor (mit No. 95 der Tabellen), so erhalten wir 0,1439676 Grm. Chlor, oder in 100 28,793 Grm. Die Berechnung verlangt 29 Proc. Chlor.

### Concentrirte Kochsalzlösung.

Diese Lösung ist merkwürdig durch ihren constanten Gehalt an Kochsalz bei sehr verschiedenen Temperaturen. Sie wird deshalb auch zum Darstellen titrirter Kochsalzlösungen nach Volum benutzt, statt dass man das Kochsalz abwog. Speciell ist sie von Liebig in seiner vortrefflichen Abhandlung über die Bestimmung des Harnstoffs (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 300) empfohlen worden. Die Stärke dieser Lösung ist von verschiedenen Chemikern aufs Genaueste bestimmt worden. Das specif. Gewicht wurde von Karsten zu 1,2046, von Anthon zu 1,205 angegeben.

Als Mittel von vier Versuchen, die mit jenen von Fuchs und Fehling übereinstimmen, gab Liebig den Gehalt von 10 CC. zu 3,184 Grm. Kochsalz an.

Die concentrirte Kochsalzlösung wurde aus klarem würfeligen Steinsalze (*Sal Gemmae*) und destillirtem Wasser dargestellt. Dieses Salz zeigte mit keinem Reagenz die geringste Spur einer fremden Beimischung, und wurde in der Luft nicht im Geringsten feucht. Es wurde ein Ueberschuss klarer Steinsalzwürfel mit destillirtem Wasser in einem Glase öfters umgeschüttelt. Die vollständige Sättigung dauerte mehrere Tage, indem man beim Bewegen immer wieder am Boden schwerere Lösungen bemerkte, die sich durch ihre verschiedene Lichtbrechung zu erkennen gaben. Die untersuchte Lösung hatte über vier Monate auf dem Steinsalze gestanden, und war also zuverlässig gesättigt, sowie man auch beim Umschütteln keine Schlieren mehr bemerkte.

Auf einer im Gleichgewichte stehenden Wage wurden 5 CC. aus einer Pipette in ein kleines Glas laufen gelassen und dann abgewogen.

Sie wogen 6,021 Grm. Dies giebt das specif. Gewicht zu  $\frac{6,021}{5} = 1,2042$ , als sehr nahe übereinstimmend mit den obigen Angaben. Diese 5 CC. wurden mit destillirtem Wasser zu 500 CC. verdünnt, umgeschüttelt, und daraus die Proben herausgezogen. Sie wurden mit chromsaurem Kali versetzt und mit Zehentsilberlösung bis zum Erscheinen der rothen Farbe gefällt.

1) 25 CC. erforderten 13,6 CC. Silberlösung;

2) 100 CC. erforderten 54,5 CC. Silberlösung.

No. 1) giebt für die 500 CC. 20mal 13,6 = 272 CC. Silberlösung und 2) giebt 5mal 54,5 = 272,5 CC.



Nehmen wir von beiden Versuchen das Mittel zu 272,25 CC. Silberlösung, so geben diese, auf Kochsalz berechnet, 1,59157 Grm. Kochsalz in 5 CC.; also in 10 CC. 3,18314 Grm., welches mit obigen Angaben sehr genau übereinstimmt. Die Messung des Kochsalzes durch Fällung mit Silber ist weit leichter, schneller und sicherer auszuführen, als die Eindampfung der Lösung und vollständige Entwässerung des Salzes durch Erhitzen.

Um mit dieser gesättigten Lösung Zehentflüssigkeit zu bereiten, würde man die eben erhaltenen Resultate benutzen. 5 CC. der concentrirten Salzlösung zersetzen 272,25 CC. Silberlösung; die Frage ist, wieviel zersetzen 1000 CC.?

$$272,25 : 5 = 1000 : x; x = \frac{5000}{272,25} = 18,36 \text{ CC.}$$

Man pipettirt demnach 18,36 CC. Kochsalzlösung heraus, und verdünnt sie in der Litreflasche bis an die Marke. Der Versuch wurde mehremal mit vollkommen gleichbleibendem und richtigem Erfolge gemacht.

#### b) Durch Quecksilberoxydlösung.

Eine sehr interessante Chlorbestimmung ist von Liebig\*) angegeben und vorzugsweise für die Bestimmung des Kochsalzgehaltes im Harn angewendet und empfohlen worden. Sie gründet sich darauf, dass salpetersaures Quecksilberoxyd in einer Harnstofflösung einen dicken weissen Niederschlag erzeugt. Diese Fällung findet mit Sublimat nicht statt. Wenn man eine Chlorverbindung der Alkalimetalle mit salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, so setzen sich diese Salze um in Sublimat und in ein salpetersaures Salz der alkalischen Base. Eine gesättigte Lösung von Kochsalz mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, erstarrt zu einer blätterigen Masse von Krystallen von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Harnstofflösung mit Kochsalz und giesst langsam in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an dem Orte, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, so dass die Flüssigkeit so hell und durchsichtig ist, wie zuvor; ohne das Kochsalz würde sie bleibend trüb geblieben sein. Dies dauert so lange, bis das zugefügte salpetersaure Quecksilberoxyd genau hinreicht, sich mit dem Kochsalz in Sublimat umzusetzen; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weisse Trübung hervor. Es ist demnach einleuchtend, dass, wenn man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds kennt, welche man zu einer ein alkalisches Chlormetall enthaltenden Flüssigkeit zusetzen muss, um eine

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 297.



bleibende Trübung zu erhalten, man daraus die Menge des Chlors oder Chlormetalls bestimmen kann, da 1 At. Quecksilberoxyd genau einem At. Chlor oder Chlormetall entspricht.

Kennt man den Kochsalzgehalt, so würde man auch umgekehrt den Quecksilberoxydgehalt in einer Flüssigkeit, die kein Chlor enthält, durch die zur Auflösung des Niederschlages nöthige Menge der Kochsalzlösung finden können, wenn man durch Harnstoff zuerst einen Niederschlag erzeugt hat und diesen durch Zusatz einer titrirten Kochsalzlösung zum Verschwinden bringt.

Der Harnstoff ist bei dieser Probe der Indicator, wie das chromsaure Kali, die Stärkelösung bei anderen maassanalytischen Operationen. Die Verbindung, welche der Harnstoff unter obigen Verhältnissen mit dem Quecksilberoxyd eingeht, ist salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Je nach dem Verhältnisse, in welchem die beiden Lösungen gemischt werden, oder aus dem Säuregehalt des Quecksilbersalzes entstehen drei Verbindungen oder Gemenge derselben, die sich durch ihren Gehalt an Quecksilberoxyd unterscheiden.

Wenn man beide Flüssigkeiten sehr verdünnt und warm mischt, und den entstehenden Niederschlag in der Flüssigkeit stehen lässt, so fällt er ziemlich schnell zu einem weissen Pulver zusammen. Dieser Körper enthält auf 1 At. Salpetersäure und 1 At. Harnstoff 4 At. Quecksilberoxyd.

Setzt man einer Harnstofflösung eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und überlässt den weissen Brei an einem 40 bis 50° warmen Orte sich selbst, so verwandelt er sich in sechsseitige undurchsichtige Blättchen, welche nur 3 At. Quecksilberoxyd enthalten, meistens aber von den anderen Verbindungen Beimengungen enthalten; und endlich entsteht unter Verhältnissen, die bei unserer Analyse nicht vorkommen, eine Verbindung mit 2 At. Quecksilberoxyd, von welcher wir hier ganz absehen.

Es dürfte also vorzugsweise die erste der drei erwähnten Verbindungen bei unseren Versuchen entstehen.

Das salpetersaure Harnstoff-Quecksilberoxyd hat eine Eigenschaft, welche der Sicherheit der Analysen wesentlichen Eintrag thut; es ist dies seine Leichtlöslichkeit in freier Salpetersäure. Da aber das salpetersaure Quecksilberoxyd niemals ohne etwas freie Säure existiren kann, so kommt die Wirkung derselben mit dem rechtzeitigen Erscheinen des Niederschlages in Collision. Es würde demnach die Methode wesentlich verbessert werden, wenn man ihr eine andere Indicatorsubstanz statt des Harnstoffs unterlegte, deren Niederschlag mit dem Quecksilberoxyd gegen freie Säure unempfindlich wäre. Eine zweite Substanz geht schon aus dem erwähnten Aufsätze von Liebig selbst hervor, nämlich das phosphorsaure Natron. Auch mit diesem entsteht nicht eher ein bleibender Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, als bis



alles Chlormetall zersetzt ist. Es theilt jedoch dieser Niederschlag die gemeinschaftliche Eigenschaft der in Wasser unlöslichen phosphorsauren Verbindungen der Löslichkeit in freier Salpetersäure und er entspricht deshalb unserer Anforderung nicht.

Auf eine Mittheilung von Herrn Ludwig Kieffer in Gottmadingen habe ich das rothe Ferridecyanalium oder Kaliumeisencyanid zu demselben Zwecke mit dem besten Erfolge angewendet. Dieses Salz verhält sich zu salpetersaurer Quecksilberoxydlösung wie der Harnstoff. Wird nämlich zu Chlormetalllösungen, welche mit dem Kaliumeisencyanid keinen Niederschlag geben, salpetersaure Quecksilberoxydlösung zugefügt, so entsteht so lange kein Niederschlag, bis alles Chlor durch Quecksilber gebunden ist, und salpetersaures Quecksilberoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Dieser Niederschlag ist in kalter verdünnter Salpetersäure vollkommen unlöslich, und deshalb die Grenze der Erscheinung gar nicht an den mehr oder minder sauren Zustand der Quecksilberlösung gebunden. Man setzt der zu prüfenden Flüssigkeit einige Körnchen Kaliumeisencyanid zu, löst dieselben auf und lässt die titrirte Quecksilberlösung aus der Bürette einfließen, bis der Niederschlag nicht mehr durch Umrütteln verschwindet. Der Niederschlag hat eine grünelbliche Farbe, und da er in der von dem Kaliumeisencyanid gelb gefärbten Flüssigkeit schwimmt, so erhält die Flüssigkeit die grösste Aehnlichkeit in Farbe und Ansehen mit den bekannten opalartig schillernden Uranoxydgläsern. Wenn schon bei Anwendung von Harnstoff die grösstmögliche Reinheit der Quecksilberlösung von fremden Metallen, namentlich Wismuth, Blei, nothwendig ist, so ist dies noch mehr bei Anwendung des Kaliumeisencyanids der Fall. Die kleinste Spur solcher fremden Metalle giebt sich durch eine schwache Trübung zu erkennen, welche bei vermehrtem Zusatz der Quecksilberlösung nicht entsprechend wächst, indem man von einer so höchst geringen Trübung wohl die Existenz, aber nicht leicht ihre etwas stärkere und schwächere Intensität wahrnehmen kann. Auch entsteht die Trübung nicht bei den ersten kleinen Zusätzen der Quecksilberoxydlösung, sondern erst bei Anwendung grösserer Mengen. Da diese Niederschläge mit fremden Metallen sich nicht in derselben Art, wie jener des Quecksilbers, mit Chlormetallen in lösliche Verbindungen umsetzen, so erkennt man eine solche Verunreinigung der Quecksilberlösung daran, dass eine stark getrübe Flüssigkeit durch Zusatz von Kochsalzlösung nicht vollständig aufgehellt wird, sondern dass eine sehr schwache Opalisirung constant vorhanden bleibt. Es kommt deshalb auf die grösstmögliche Reinheit der Quecksilberlösung an.

Um sich eine solche reine Quecksilberlösung zu verschaffen, verfährt man am besten in der Art, dass man aus möglichst reinem Quecksilber und reiner Salpetersäure sich eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul bereitet und diese Krystalle, nachdem man die Mutterlauge möglichst sorgfältig davon getrennt, noch einigemal umkrystallisirt. Zur Lösung muss jedesmal etwas Salpetersäure zugesetzt werden, da die



neutralen Salze durch reines Wasser ein basisches Salz absetzen. Die fremden Metalle befinden sich wegen ihrer kleinen Menge immer in der Mutterlauge, weshalb es stets auf möglichst vollständige Entfernung derselben besonders ankommt. Von den so gereinigten Krystallen bringt man eine beliebige Menge in eine Porzellanschale mit Stiel und Ausguss, fügt Wasser und etwas Salpetersäure hinzu bis sich alles gelöst hat, und erhitzt dann bis zum Kochen. Nun giebt man starke reine Salpetersäure in kleinen Mengen hinzu, wodurch gelbrothe Dämpfe sich heftig entwickeln. Man lässt die Salpetersäure langsam hinzufliessen, bis keine Entwicklung von rothen Dämpfen mehr stattfindet. Die Flüssigkeit dampft man in Sandbade zur Syrupconsistenz ab, um die überschüssige freie Säure zu entfernen, da diese Lösung auch zur Bestimmung des Harnstoffs gebraucht wird, wobei die Gegenwart freier Säure hinderlich ist, wenn sie auch für vorliegenden Zweck nicht schadet. Man löst die dicke syrupartige Flüssigkeit in destillirtem Wasser auf, wobei sich ein basisches Salz ausscheidet. Dies löst man zum Theil in Salpetersäure auf, aber nicht ganz, und filtrirt in eine reine Flasche. Diese Flüssigkeit muss nun noch richtig gestellt werden. Als Urmaass dazu bedient man sich einer Zehentkochsalzlösung. Von chemisch reinem, in einem Platintiegel abgeknistertem Kochsalze oder durchsichtigem trockenem Steinsalze wiegt man  $\frac{1}{10}$  At. oder 5,846 Grm.

genau ab, bringt diese Menge ohne Verlust in eine Litreflasche und löst das Ganze bei 14°R. zu 1 Litre auf. Um nun die Quecksilberlösung darnach zu stellen, misst man mit einer Pipette 10 CC. der Kochsalzlösung ab, fügt einige Körnchen Kaliumeisencyanid hinzu und lässt die Quecksilberlösung aus einer graduirten Pipette tropfenweise unter Umschütteln hineinfließen, bis der bleibende Niederschlag erzeugt ist. Die verbrauchten CC. Quecksilberlösung werden abgelesen und notirt. Es muss nun diese Menge so verdünnt werden, dass sie genau 10 CC. beträgt. Zu diesem Zwecke bringt man die Quecksilberlösung in eine Mischflasche, wobei man eine Kleinigkeit zurückhält, berechnet das Volum, welche sie nach dem Versuche einnehmen muss, und füllt bis dahin mit destillirtem Wasser auf, mischt durch Umrütteln durcheinander, und macht dann in gleicher Art einen Controlversuch. Gesetzt, die 10 CC. Kochsalzlösung hätten 4,5 CC. Quecksilberlösung verbraucht und man hatte in der Mischflasche 600 CC. Quecksilberlösung abgelesen, so verhält sich:

$$4,5 : 10 = 600 : 1333\frac{1}{3}.$$

Man hatte also bis zu 1333 $\frac{1}{3}$  CC. anzufüllen. Man misst nun zur Controle wieder 10 CC. Kochsalzlösung ab, und lässt nach Zusatz des Kaliumeisencyanids die vorläufig gestellte Flüssigkeit einfließen, bis der bleibende Niederschlag entsteht.

0,1 Grm. reines Chlorkalium in destillirtem Wasser gelöst und mit Kaliumeisencyanid versetzt, zeigte bei 13,2 CC. Quecksilberlösung die



ersten Spuren von Trübung, bei 13,4 CC. war die Trübung so stark als bei der Titrestellung.

Multiplieirt man diese Zahlen mit dem 10000sten Theil des Atoms des Chlorkaliums, also mit 0,007457, so erhält man:

für 13,2 CC. 0,09843 Grm. Chlorkalium,

für 13,4 CC. 0,09992 „ „

statt der genommenen 0,1 Grm.

0,3 Grm. Chlorkalium = 40,1 CC. Quecksilberlösung = 0,299 Grm. Chlorkalium;

0,2 Grm. Salmiak von 40,1 bis 77,2, also 37,1 CC. Quecksilberlösung, multiplicirt mit 0,005346 giebt 0,19834 Grm. Salmiak;

0,3 Grm. krystallisirtes Chlorbarium mit 2 At. Wasser erhielt 24,6 CC. Quecksilberlösung. Diese multiplicirt mit 0,012205, als dem 10000sten Theil des Atoms, geben 0,300243 Grm. krystallisirtes Chlorbarium.

Bei allen diesen Versuchen war die Quecksilberlösung sehr stark sauer, so dass sie mit den beiden anderen Indicatoren, phosphorsaurem Natron und Harnstoff, gar keine Fällung gab. Es ergibt sich nun hieraus, dass die salpetersaure Quecksilberlösung zur Bestimmung des Chlors in Flüssigkeiten, welche keine andere schwere Metalle enthalten, mit Zuverlässigkeit angewendet werden kann. Bei alledem kann die Methode nicht entfernt mit jener durch Silberlösung unter Anwendung des neutralen chromsauren Kalis als Indicator verglichen werden. Es sind bei letzterem die Erscheinungen viel deutlicher, die Zersetzungen absolut schärfer, und die Silberlösung kann im richtigen Verhältnisse aus ihren Bestandtheilen ohne vorherige Titrestellung mit der grössten Zuverlässigkeit dargestellt werden.

Ich wünschte nun noch den Werth der angewendeten drei Indicatoren vergleichungsweise bei demselben zu bestimmenden Chlorgehalte zu prüfen. Es wurde in drei neben einander stehende Gläser aus einer Bürette in jedes 10 CC. Zehentkochsalzlösung laufen gelassen und mit derselben möglichst neutralen Quecksilberlösung, welche mit Kaliumeisencyanid auf die Kochsalzlösung gestellt war, unter Anwendung der drei Indicatoren die Trübung hervorgebracht. Sie verbrauchten:

1) mit phosphorsaurem Natron 10,5 CC.,

2) mit Harnstoff . . . 14,8 „

3) mit Kaliumeisencyanid . . 10 „

derselben Quecksilberlösung. Der Unterschied dieser Zahlen hängt von der Wirkung der freien Salpetersäure auf den zu erzeugenden Niederschlag ab, und man sieht hieraus, dass der Harnstoff der am wenigsten brauchbare Indicator ist, dass ihm das phosphorsaure Natron folgt, und dass der beste das Kaliumeisencyanid ist, wie sich auch schon aus den sehr guten Resultaten der oben mitgetheilten Analysen schliessen liess.

Würde man bei Anwendung von Harnstoff die mit der Quecksilberlösung hinzukommende freie Säure immer neutralisiren, so müssten die



Resultate ebenfalls genauer ausfallen. Auch Liebig hatte dies schon bemerkt, und zur Bindung der freien Säure eine concentrirte Lösung von Glaubersalz zugesetzt. Die Verbesserung der Chlorbestimmung durch Silber macht es überflüssig, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Bis jetzt hatte das salpetersaure Quecksilberoxyd vor den Silber-salzen den Vorzug, dass das Ende des Versuches durch den Anfang der Reaction angezeigt wurde. Bei Anwendung der Silberlösung war sonst der Versuch beendigt, wenn kein Niederschlag (keine Reaction) mehr wahrnehmbar war. Durch Hinzuziehen des chromsauren Kali ist auch die Silberlösung in die erste Kategorie getreten, indem die Entstehung des chromsauren Silberoxyds, also eine sichtbare Reaction, das Ende des Versuches bezeichnet.

Bei der Chlorbestimmung im Harn gab mir eine möglichst neutrale Quecksilberlösung, welche auf Kaliumeisencyanid gestellt war, gute Resultate.

5,85 CC. Harn erforderten:

- 1) 16,3 CC. Silberlösung,
- 2) 16,4 CC. Quecksilberlösung,
- 3) 16,35 CC. „

Aus dem Versuche 1) kann ich schliessen, dass die Versuche 2) und 3) richtig sind, aber nicht umgekehrt. Der Zusatz von Kaliumeisencyanid zum Harn gab keine richtige Resultate. Es entstehen viel zu frühe Trübungen, welche jede Beurtheilungen über den Verlauf der Operation unmöglich machen. In einem Harn, welcher bei 16,3 CC. Quecksilberlösung eine bleibende Trübung zeigte, erschien unter Zusatz von Kaliumeisencyanid schon eine solche bei 5 bis 6 CC. Quecksilberlösung; dieselbe nahm bei fernerm Zusatz langsam zu, allein an der bedeutsamen Stelle von 16,3 CC. konnte keine deutliche Veränderung mehr wahrgenommen werden. Wenn also die salpetersaure Quecksilberoxydlösung bei reinen Chloriden durch den Zusatz von Kaliumeisencyanid wesentlich gewonnen hat, so dehnt sich dieser Vortheil nicht auf die Harnanalyse aus, und es wird bei dieser wohl die Anwendung der Silberlösung den Vorrang behalten.

Ueberhaupt bezweifle ich, ob die Quecksilberlösung häufige Anwendung wird finden können, wegen der ungemeynen Empfindlichkeit, welche das Kaliumeisencyanid gegen die kleinsten Spuren gelöster Metalle hat, indem man selten eine zur Analyse sich darbietende Substanz so frei von diesen Körpern finden wird, dass sie nicht schon von selbst eine Trübung veranlasste. Auch hier wird die Silberlösung den Vorzug behaupten.

Die Bestimmung des Chlors in Mineralwassern ist so leicht und einfach, dass man sie ganz bequem an der Quelle selbst vornehmen kann, wenn man mit den Flüssigkeiten, einer Pipette und einer Bürette versehen ist. Da die Gehalte der Mineralwasser meistens auf 10000 Theile angegeben werden, damit die Hauptbestandtheile wenigstens als ganze



Zahlen erscheinen, so kann man die Analyse sogleich so einrichten, dass die verbrauchten CC. Silberlösung die Theile in 10000 Theilen Mineralwasser angeben. Dies findet statt, wenn man von dem Mineralwasser 58,46 CC. aus einer Pipette auslaufen lässt und zur Analyse verwendet. Bei eigentlich salinischen Wassern würde man zu viel Silber bei einer solchen Menge Wasser gebrauchen, und man misst 5,85 CC. ab, wo alsdann die verbrauchten CC. Silberlösung die Theile Kochsalz im Litre oder in 1000 Raumtheilen angeben. Dies ist aus Folgendem vollkommen einleuchtend. Die Zahl 58,46 ist das Atomgewicht des Kochsalzes, und zehnmal so viel, als in 1 Litre Zehntkochsalzlösung enthalten ist. Es würden also 10 Litre oder 10000 CC. Silberlösung dazu gehören, um diese Menge Kochsalz zu zersetzen; folglich stellt jeder CC. Silberlösung den zehntausendsten Theil obiger Kochsalzmenge vor, oder 1 Thl. Kochsalz in 10000 Volumen Wasser. Hat man 5,85 CC. Wasser abgemessen, so würde es, wenn es nur Kochsalz wäre, 1000 CC. Silberlösung erfordern; es ist also jeder CC. Silberlösung gleich 1 Theil Kochsalz in 1000 Volumen Wasser. Zur praktischen Anwendung wurden 58,46 CC. Heilbrunnen, eine Mineralquelle im Brohlthale, abgemessen, mit chromsaurem Kali versetzt und bis zur röthlichen Färbung Silberlösung zugesetzt.

Es wurden 1) von 44,5 bis 61,6 oder 17,1 CC. Silberlösung verbraucht.

2) Von 61,6 bis 78,7 ebenfalls 17,1 CC. Silberlösung. Der Versuch heisst, in Worten ausgedrückt: 10000 CC. Heilbrunnen enthalten 17,1 Grm. Kochsalz; oder 1 Litre enthält 1,71 Grm. Kochsalz.

Es wurden nun viermal hintereinander 10 CC. desselben Wassers herausgezogen und dem Versuche unterworfen. Als Mittel der sehr nahe übereinstimmenden Zahlen wurde 2,92 CC. Silberlösung gefunden. Diese, nach Nro. 117 der Tabelle auf Kochsalz berechnet, geben: 0,01707 Grm. Kochsalz in 10 CC. Wasser, also 17,07 Grm. in 10000 CC., sehr nahe wie oben. Eine ältere Analyse desselben Mineralwassers von Professor Bischof in Bonn giebt 16,666 Theile in 10000 an.

Ganz besonders nützlich ist die Chlorbestimmung bei natürlichen Trinkwassern und Brunnen. Da das chromsaure Silberoxyd nicht absolut unlöslich ist, so würde bei einem sehr kleinen Gehalte von Chlormetall eine zu grosse Menge Wasser tingirt werden müssen.  $\frac{1}{2}$  Litre destillirtes Wasser mit chromsaurem Kali versetzt, zeigte erst bei einem Zusatze von 16 bis 18 Tropfen Silberlösung einen sichtbaren rothen Niederschlag. In diesem Falle dampft man das mit etwas kohlensaurem Natron versetzte Wasser auf ein kleineres Volum ein und macht alsdann den Versuch.

1 Litre hiesiges Brunnenwasser zur Trockne eingedampft und wieder gelöst, erforderte 17,15 CC. Silberlösung. Das giebt 0,10025 Grm. Kochsalz im Litre.



Ueber die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds  
in Wasser.

Da die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds von Einfluss auf das Resultat obiger Analyse ist, so wurde dieser Punkt einer besondern Untersuchung unterworfen. Reines neutrales chromsaures Kali wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem salpetersauren Silberoxyd gefällt, aber so, dass chromsaures Kali im Ueberschuss blieb, was an der gelben Farbe des Filtrats zu erkennen war. Dieses wurde mit einigen Tropfen Kochsalzlösung versetzt, wodurch eine schwache Opalisirung entstand. Die Flüssigkeit wurde warm gestellt, allein es schied sich doch kein Chlorsilber in Flocken ab.

Das Abwaschwasser hatte immer einen schwachen Stich ins Gelbe. Als das Pulver vollkommen ausgesüsst war, erzeugte das ablaufende Wasser mit Kochsalzlösung eine etwas stärkere Trübung, als Anfangs die concentrirte Salzlauge. Es wurde ein Theil des vollkommen ausgewaschenen Salzes mit destillirtem Wasser zusammengebracht und häufig geschüttelt, dann noch 24 Stunden stehen gelassen. Es wurden 100 CC. mit einer Pipette herausgenommen und in einen leichten Porzellantiegel verdampft. Der Rückstand wog 0,015 Grm. Demnach ist 1 Thl. chromsaures Silberoxyd bei 14° R. löslich in 6666,6 CC. oder Grm. Wasser.

Es wurde nun von dem nassen ausgewaschenen chromsauren Silberoxyd eine Quantität mit destillirtem Wasser vermischt, zum Kochen erhitzt und 10 Minuten im Kochen erhalten, die heisse Flüssigkeit auf ein Filtrum gegossen und das durchgelaufene in die Kochflasche zurückgegossen, bis Trichter und Filtrum kochend heiss waren. Nun wurden 100 CC. ablaufen gelassen und das Glas mit der deutlich gelb gefärbten Flüssigkeit in kaltes Wasser gesetzt. Es setzte dabei einen geringen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd ab. Die 100 CC. hinterliessen 0,027 Grm. chromsaures Silberoxyd. Es ist demnach das chromsaure Silberoxyd in 3704 Theilen siedenden Wassers löslich. Für die Silberanalyse mit chromsaurem Kali geht daraus das Resultat hervor, dass man nicht überflüssig verdünnen soll, dass man sehr verdünnte Flüssigkeiten (Brunnenwasser, Flusswasser) erst durch Eindampfen concentriren soll, und dass man warme Flüssigkeiten nicht messen soll.



## Viertes Capitel.

## Chlor, Brom und Jod in salzartigen Verbindungen zusammen.

119) 1 CC. Silberlösung = 0,014343 Chlorsilber.

Wenn diese drei Salzbilder alle zusammen oder je zwei zusammen in einer Verbindung vorkommen, so kann man, wegen der grossen Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens derselben, eigentliche Trennungsmethoden in den meisten Fällen nicht anwenden, sondern die Bestimmung geschieht auf indirectem Wege.

Man kann Chlor und Jod annähernd durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak und die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit des Jodsilbers trennen. Die Resultate gehören aber nicht zu den schärfsten.

Ausserdem lässt sich Jod durch sein Verhalten zu neutralem Eisenchlorid von Chlor und Brom trennen. Da ein eigentliches Eisenjodid nicht zu existiren scheint, oder sich wenigstens durch blosse Erhitzung in Eisenjodür und Jod trennt, so kann man aus einer Jodverbindung durch Destillation mit überschüssigem Eisenchlorid die ganze Menge des Jods als solches ausscheiden und am besten nach der Arsenikmethode maassanalytisch bestimmen.

Es bleibt alsdann in der Flüssigkeit eine dem Jod entsprechende Menge Eisenchlorür, welche mit Chamäleon bestimmt werden kann. Wenn demnach alle drei Salzbilder zugleich vorhanden sind, so kann man das Jod durch die genannte Methode isoliren und allein bestimmen. Wollte man im Rückstande der Destillation noch das Chlor und Brom bestimmen, so müsste man statt des Eisenchlorids ein anderes Eisenoxydsalz, beispielsweise schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak oder schwefelsaures Eisenoxydkali (Eisenalaun) anwenden. Im Allgemeinen kommen aber die drei Salzbilder sehr selten zusammen vor, und der häufigste Fall ist jener, wo viel Chlor mit wenig Brom (Mutterlaugen der Salinen), viel Chlor mit wenig Jod (Kelp, Varec), oder viel Jod mit wenig Chlor (künstliche Jodpräparate, unreines Jodkalium) zusammen vorkommen.

## Chlor und Brom \*).

Diese beiden Körper können analytisch gar nicht getrennt werden. Die Löslichkeit beider Silberverbindungen in Ammoniak ist sehr wenig

\*) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 76.



verschieden, und es giebt auch bis jetzt keinen Körper, welcher einen der beiden Stoffe ohne den anderen durch Destillation zu trennen erlaubte. Es bleibt also ihre Trennung, wie bisher, der indirecten Methode überlassen. Die älteste und gewöhnlichste Art der Ausführung besteht darin, dass man einen Theil von dem bromhaltigen Silberniederschlage, dessen Gewicht im Ganzen bestimmt wurde, in einem Strome von Chlorgas erhitzt, bis er keine Gewichtsabnahme mehr zeigt, und aus dem ermittelten Gewichtsverluste das Brom berechnet.

Eine Modification besteht darin, dass man den gemischten Niederschlag ganz und gar in einer Kugelhöhre mit Wasserstoffgas reducirt, und aus dem Gewichte des trockenen Niederschlags und jenem des darin enthaltenen metallischen Silbers das Brom berechnet, oder endlich, dass man den Niederschlag mit Zink reducirt, was jedoch Rose als ungenau verwirft.

Alle diese Operationen sind sehr mühsam; sie erfordern ein mehrere Stunden dauerndes Glühen und Entwickeln des Chlorgases, so wie viele Wägungen, und dürfen nur mit kleinen Mengen Substanz ausgeführt werden, wenn die Operation nicht Tage lang dauern soll. Dadurch wird von einem Theile auf das Ganze geschlossen und der Fehler in jedem Falle multiplicirt.

Eine wesentliche Verbesserung hat die Methode durch Fehling erhalten, welcher entdeckte, dass bei theilweiser Fällung der Chlor- und Bromverbindung mit Silber der ganze Bromgehalt in dem ersten Niederschlage enthalten sei. Denn obschon Chlor grössere Affinität zu den Metallen hat, als das Brom, so veranlasst dennoch die grössere Unlöslichkeit des Bromsilbers gegen das Chlorsilber einen allmäligen Austausch, bis alles Brom gefällt ist.

Es gehört deshalb zur vollständigen Fällung eine längere Digestion des Niederschlags und öfteres Umschütteln, damit alles Brom wirklich in den Niederschlag komme. Warum Fehling eine Erwärmung des Niederschlags in der Flüssigkeit vermieden haben will, konnte ich nicht finden, da eine solche bei genügender Verdünnung und späterer Abkühlung die Zersetzung nur beschleunigen musste.

Fehling behandelt nun einen bestimmten Theil des gewogenen Niederschlags in einer Kugelhöhre mit Chlorgas in bekannter Weise.

Um diese so langwierige, auch leicht zu Täuschungen und Fehlern führende Methode, wenn unzersetzte Bromsilberüberreste umhüllt bleiben, zu vermeiden, habe ich die Sache gerade umgekehrt. Ich wäge das reine Silber, was ich zur Fällung nehme, und wende dies ganz an. Bestimme ich nun noch das Gewicht des aus dem Silber erhaltenen Niederschlags, so habe ich alle Data, um das Brom zu berechnen. Es lässt sich nicht leicht ein Körper reiner darstellen und schärfer abwägen, als reines ausgewalztes Silber. Nachdem man das Silber in derjenigen Menge abgewogen hat, dass es in jedem Falle hinreicht, den ganzen Bromgehalt und noch einen Theil des Chlorgehaltes zu fällen, bringt



man es in eine Kochflasche, löst es in verdünnter Salpetersäure ohne Verlust auf, und fügt die zu untersuchende Flüssigkeit, gewogen oder gemessen, hinzu. Man lässt das Ganze 24 Stunden unter öfterem Umrütteln stehen und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Das kann mit oder ohne Filtration geschehen. Im ersten Falle bringt man den ganzen Niederschlag auf ein Filtrum, dem man ein anderes von demselben Papiere ganz gleich gemacht hat. Nach gehörigem Auswaschen trocknet man beide Filter in demselben Raume, zuletzt bei mindestens  $120^{\circ}$  C. ( $96^{\circ}$  R.), legt beide zwischen zwei Paar ganz gleich gemachten Uhrgläsern auf die Wage, und bestimmt das Mehrgewicht des mit dem Niederschlage versehenen Filters.

Ohne zu filtriren lässt man die Flüssigkeit in einem vorher gewogenen Porzellantiegel absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mehrermal mit einem Quetschhahnheber ab, bis das Wasser auf Platinblech keine Flecken mehr lässt, trocknet dann aus und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Da von dem Silberniederschlag immer kleine Theilchen auf der Oberfläche schwimmen, so hat man Sorge zu tragen, dass man mit dem Heber nur den mittleren Theil herausziehe.

Man hat demnach zwei Thatsachen: 1) das absolute Gewicht des brom- und chlorhaltigen Silberniederschlags durch unmittelbare Wägung; 2) das Gewicht des darin enthaltenen Silbers aus der zur vollständigen Fällung beider Körper nöthigen Silbermenge.

Wir gelangen nun durch folgende Betrachtung zur Berechnung des Broms und des Chlors in der Verbindung.

Bei der gleichen Menge Silber wiegt Bromsilber mehr als Chlorsilber, und zwar gerade so viel, als das Atom Brom schwerer ist, als das Atom Chlor. 187,94 Bromsilber geben, wenn man durch einen Strom Chlorgas das Brom in der Hitze austreibt, 143,43 Chlorsilber. Wir machen die letzte Operation nicht, sondern berechnen die Menge des Chlorsilbers aus den verbrauchten CC. Silberlösung. Jeder CC. entspricht

$\frac{1}{10000}$  Atom oder 0,014343 Grm. Chlorsilber. Wir haben also die verbrauchten CC. Silberlösung mit 0,014343, wozu Nr. 119 der Tafeln dient, zu multipliciren, um das Gewicht des dem Silber entsprechenden Chlorsilbers zu erhalten.

Der Unterschied zwischen 1 Atom Bromsilber (187,94) und 1 Atom Chlorsilber (143,43) ist 44,51, und es ist einleuchtend, dass für 1 Atom Bromsilber, welches 1 Atom Brom enthält, dieser Unterschied constant ist.

Wegen dieser Proportionalität fragen wir, mit welcher Zahl man den gefundenen Unterschied multipliciren müsse, um Brom zu erhalten. Es ist also:

$$44,51 \cdot x = 79,97, \text{ woraus der zu suchende Factor} = \frac{79,97}{44,51} \\ = 1,796 \text{ sich herausstellt.}$$



Man hat also den Unterschied zwischen dem gewogenen Brom und Chlorsilberniederschlag und dem berechneten reinen Chlorsilber mit 1,796 zu multipliciren, um das Brom in Grammen zu erhalten.

Der Niederschlag mag so viel Chlorsilber enthalten, wie immer, dies übt auf das Resultat keinen Einfluss. Denn wäre er reines Chlorsilber, so würde er so viel wiegen, als die Berechnung aus dem Silber ergibt. Es existirte alsdann keine Differenz, folglich wäre auch der Bromgehalt Null.

In gleicher Art kann man auch den Chlorgehalt berechnen. Die Differenz 44,51 ist auch proportional mit 1 At. Chlor. Man sucht also die Zahl, womit die Differenz zu multipliciren ist, um das Chlor zu erhalten, in gleicher Art durch den Ansatz:

$$44,51 \cdot x = 35,46$$

$$\text{woraus } x = \frac{35,46}{44,51} = 0,796.$$

Die beiden Zahlen 0,796 und 1,796 verhalten sich wie die Atomgewichte des Chlors und Broms, aus denen sie durch Division mit derselben Zahl (44,51) entstanden sind.

Es ist einleuchtend, dass je grösser der Bromgehalt des Gemenges ist, desto grösser auch die Gewichts-differenz des gemischten und des auf Chlorsilber berechneten Niederschlages ist, und dass alsdann das Resultat zuverlässiger werden müsse. Da in den meisten Fällen der Bromgehalt gegen den Chlorgehalt sehr klein ist, so ist dem Umstande einer grossen Differenz kein Vorschub geleistet. Darin besteht schon der Vorzug von Fehling's Methode, dass er durch theilweise Fällung einen weit bromreicheren Niederschlag erhält. Ich habe, diesen Weg verfolgend, ein noch schöneres Resultat erhalten, indem ich das Brom isolirte und dadurch einen Niederschlag erzeugte, der den ganzen Bromgehalt einschliesst und so rein ist, dass er gelb erscheint.

Wenn man Bromsalze mit Salzsäure und Braunstein destillirt, so geht erst alles Brom über, und man kann den Moment, wo das letzte Brom übergeht, ganz scharf erkennen, indem in der Röhre gelb und farblos dicht an einander stossen. Es kommt nicht darauf an, dass nicht auch etwas Chlor übergehe, wenn nur alles Brom übergegangen ist.

Das Brom leite ich in überschüssiges Ammoniak, worin sich Bromammonium bildet. Dieses wird mit Salpetersäure angesäuert, und unter Zusatz von chromsaurem Kali mit Zehentsilberlösung ausgemessen. Der Niederschlag ist licht citronengelb und fast reines Bromsilber, dessen Gewicht bestimmt wird.

Aus dem Gewicht des gewogenenen und des zu Chlorsilber berechneten Niederschlages findet man, wie oben, das Brom. Diese Methode ist ganz besonders am Platze, wenn der Bromgehalt allein mit grosser Schärfe bestimmt werden soll, wie in den Mutterlaugen der Salinen, wo der Chlorgehalt eine fast gleichgültige Sache ist.

Anwendungen dieser Methoden mit Belegen sind an der bezeich-



neten Stelle der Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 93, S. 76, von mir mitgetheilt worden.

### Chlor und Jod.

Das Jod kann vom Chlor durch Eisenchlorid getrennt und für sich bestimmt werden. Ausserdem ist die indirecte Methode ebenfalls zulässig, und wird in ganz gleicher Art, wie bei Brom und Chlor ausgeführt.

Ich stellte folgende Analyse an: 0,2 Grm. reines trockenes Jodkalium wurde mit chromsaurem Kali versetzt und mit Silberlösung ausfiltrirt. Es wurden 12,2 CC. verbraucht. Diese berechnen sich (nach Nr. 98) auf 0,2025 Grm. Jodkalium. Dann wurden 0,2 Grm. reines Chlorkalium dazu geworfen, und aus derselben Bürette auch dieses ausgemessen. Es wurden im Ganzen 39,15 CC. Silberlösung, als auf das Chlorkalium 26,95 CC. verbraucht. Diese berechnen sich zu 0,20096 Grm. Chlorkalium. Ich habe diese getrennten Fällungen vorgenommen, um schon eine Controle über die richtigen Bestimmungen der Bestandtheile einzeln zu haben. Bei einer wirklichen Analyse, wo die beiden Bestandtheile von vorn herein gemischt waren, würde ich einfach nur die Endzahl 39,15 CC. Silberlösung erhalten haben.

Der getrocknete gemischte Niederschlag wog 0,672 Grm., und 39,15 CC. Silberlösung berechnen sich zu 0,561 Grm. Chlorsilber. Die Differenz beider Zahlen ist 0,111, und diese, mit 1,3878 multiplicirt, geben 0,154 Grm. Jod. Nach der Berechnung ist aber 0,153 Grm. Jod darin enthalten; also eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Der Factor 1,3878 wurde in derselben Art, wie oben beim Brom und Chlor, gefunden. Der Unterschied von 1 At. Jodsilber und 1 At. Chlorsilber, oder, was dasselbe ist, von 1 At. Jod und Chlor ist 126,88 — 35,46 = 91,42. Womit ist die Differenz zu multipliciren, um Jod zu erhalten?

$$91,42 \cdot x = 126,88,$$

$$\text{also } x = \frac{126,88}{91,42} = 1,3878 *).$$

Ebenso wird der Chlorgehalt gefunden, wenn man die Differenz mit  $\frac{35,46}{91,42} = 0,3878$  multiplicirt.

\*) Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass in H. Rose's ausführlichem Handbuche der analytischen Chemie von 1851. Bd. II. S. 611 durch einen Druckfehler die Zahl 1,682 statt obiger Zahl zum gleichen Zwecke aufgenommen ist. Leider war das vortrefliche Werk schon ganz edirt, ehe der Druckfehler bemerkt wurde. Dass es nur ein solcher ist, geht daraus hervor, dass in der vierten Auflage von 1838, Bd. II, S. 577, die richtige Zahl, nach dem damaligen Atomgewichte, steht. Ich glaube meinem verehrten Lehrer gefällig zu sein, wenn ich die Besitzer seines Werkes zur Correctur dieses Druckfehlers auffordere, welcher für Analytiker so überaus unangenehme Folgen haben kann, indem man bei dem richtigsten und genauesten Arbeiten nur vollkommen falsche Zahlen erhalten muss.



Man sieht hier, wie oben, dass der erste Factor gerade um eine Einheit grösser ist als der letzte. Der Grund davon liegt in der Formel, woraus der Factor abgeleitet ist. Für Jod war der Factor  $\frac{J}{J-Cl}$  und für Chlor  $\frac{Cl}{J-Cl}$ . Zieht man den zweiten vom ersten ab, so ist:

$$\frac{J}{J-Cl} - \frac{Cl}{J-Cl} = \frac{J-Cl}{J-Cl} = 1.$$

Die Differenz der beiden Factoren ist also immer 1.

Eine ausführliche Untersuchung über Jodbestimmung, namentlich im Harn, hat Kersting \*) mitgetheilt.

Derselbe suchte zunächst das Jod durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure auszuschcheiden. Ich halte diese Wahl für sehr verfehlt, denn da Schwefelsäure in schweflige Säure übergeht, und diese gleichzeitig mit Jod entweicht, so wird in der Vorlage bereits wieder einer Wechselwirkung zwischen Jod und schweflige Säure statt gefunden haben, und das Jod kann nicht mehr nach dem Princip der Oxydationsanalyse durch Messen bestimmt werden. Es bleibt dann nichts übrig, als das Jod gänzlich mit schwefliger Säure in Jodwasserstoff überzuführen, und durch eine Fällung zu bestimmen. Da aber die Schwefelsäure aus den Chloriden des Harns jedenfalls auch Chlorwasserstoff wird entwickelt haben, so ist dieser davon wieder zu trennen, und eine sehr weitläufige Analyse zu unternehmen. Hat man aber das Jod vollständig als freies Jod durch Eisenchlorid ausgeschieden und übergetrieben, so bedarf es nur einer jodometrischen Bestimmung nach dem Princip der Oxydationsanalyse, um sogleich ein zuverlässiges Resultat zu erhalten.

Kersting hat ferner eine maassanalytische Bestimmung des Jods durch Palladiumchlorür versucht, indem er die Abklärung der durch Fällung von Jodpalladium gebräunten Flüssigkeit abwartet, welche bei höherer Temperatur leichter stattfindet. Er lässt die Operation in der Art ausführen, dass man in ein 200 — 300 CC. Glas 10 CC Palladiumchlorürlösung (von  $\frac{1}{2370}$  Gehalt an Metall) bringt, und nun tropfenweise aus der Bürette die zu untersuchende Flüssigkeit mit dem Jodmetallgehalt hinzufügt, schüttelt und erwärmt. „Von der bald klar abgestandenen Flüssigkeit giesst man etwas in zwei farblose Reagenzgläser ab, so dass sie beide etwa einen Zoll hoch gefüllt sind. Wenn man nun dem einen Glase noch einige Tropfen zusetzt, so kann man durch Vergleichung mit dem anderen gut sehen, ob sie noch Bräunung hervorbringt. Man fügt nach Gutdünken die nöthige (?) Menge Jod (?) hinzu, u. s. w.“

Man ersieht hieraus, dass diese Methode eigentlich keine Ansprüche auf die Qualitäten einer Maassanalyse macht, da auch hier der Verfasser schliesslich einmal filtrirt haben will. Statt alle des Hin- und Her-

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 19.



giessens hätte man einfacher vollständig gefällt und einmal filtrirt. Ein Absetzen des Niederschlages im Urin selbst kann natürlich nicht stattfinden, und es muss deshalb eine Destillation des Jods vorangehen. Bei kleinen Mengen Jod, wo man die Palladiummethode vielleicht anwendet, ist aber eine Destillation eine gar nicht zu empfehlende Arbeit.

Endlich hat Kersting noch eine dritte Methode vorgeschlagen, welche „eben so scharf und zugleich bequemer auszuführen ist, als die vorher beschriebene.“ Sie gründet sich auf die Erscheinung, dass Quecksilberchlorid blaue Jodstärke durch Bildung von Quecksilberjodid und Chlor entfärbt. Das setzt also voraus, dass das Jod bereits im freien Zustande vorhanden sei, oder durch Bromwasser in solchen gesetzt werde. Da jedoch dieser ganze Vorgang durch gleichzeitige Gegenwart von freien Mineralsäuren, Essigsäure und ihre Salze, Chlormetalle und Brommetalle, freie Alkalien, stark oxydirende Säuren, schweflige Säure, organische Stoffe vollkommen gestört und unmöglich gemacht wird, so wollen wir von der Beschreibung der dazu nöthigen Flüssigkeiten und Apparate Abstand nehmen.

## Fünftes Capitel.

## S i l b e r.

Namen	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kochsalzlös. = 1 P. Substanz.	1 CC. Zehntkochsalzlösung ist gleich
Silber	Ag	07,97	1,08 Grm.	0,010797 Gr.

Die Silberbestimmung ist die umgekehrte Operation der Chlorbestimmung. Wenn eine titrirte Kochsalzlösung keine sichtbare Trübung mehr in einer Silberlösung hervorbringt, so ist die Operation beendet. Hatte man zur Silberlösung vorher chromsaures Kali hinzugefügt, so würde das Verschwinden der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds das Ende der Reaction andeuten. Da die trübe Flüssigkeit, wenn Silber im Ueberschuss ist, sich leichter abklärt, als bei Ueberschuss von Kochsalz, und da das Verschwinden der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds weniger schnell und deutlich ist, als das Eintreten derselben, so bedient man sich besser bei dieser Operation des chromsauren Kalis nicht. In den meisten Fäl-



len ist auch das Silberoxyd mit anderen Metalloxyden vereinigt, welche mit dem chromsauren Kali Niederschläge geben und es schon deshalb ausschliessen. Nur in den äusserst seltenen Fällen, wo neben dem Silberoxyd keine andere Basen als Alkalien vorhanden wären, liesse es sich anwenden, wie etwa bei der Analyse reiner Silbersalze. So wie nun die Anzeige des chromsauren Kalis wegfällt, so muss die Abklärung der Flüssigkeit durch Schütteln um so vollständiger eintreten, da gegen Ende der Operation der Niederschlag oder die Trübung von selbst schwächer wird. Silberanalysen kommen in Menge und als Hauptarbeit in den Controlbüreaus der Münzen und in den Affinirungsanstalten vor. Ausserdem könnte jeder Silberarbeiter davon den besten Gebrauch machen, so selten dies auch vorkommt.

Wir müssen zuerst die Silberanalyse nach den Grundsätzen unseres atomistischen Systems betrachten, da wir die Zehentnormalsilberflüssigkeit auch zu anderen Zwecken der Maassanalyse gebrauchen, und da wir eine entsprechende Zehentkochsalzlösung ebenfalls zur Controle der Chlorbestimmung gebrauchen. Für solche, welche nur selten eine Silberanalyse zu machen haben, und für die chemischen Laboratorien technischer Schulen würde ich den ausschliesslichen Gebrauch der atomistischen Titreflüssigkeiten empfehlen, da man damit richtige Resulte erhält. Für die erwähnten Laboratorien der Münzen und Affinirungsanstalten hat die Durchführung des Atomsystems keinen Zweck, da die Silberfällung die einzige vorkommende maassanalytische Operation ist. Diese bedienen sich deshalb empirischer Titreflüssigkeiten, welche auf die Einheit des Silbers gestellt sind.

Die bei der Bestimmung des Silbers vorkommenden Maassflüssigkeiten sind dieselben, wie bei der Chlorbestimmung, nämlich Zehentkochsalzlösung mit 5,846 Grm. Kochsalz im Litre, und Zehent Silberflüssigkeit mit 10,797 Grm. metallischem Silber im Litre. Vorwaltende Säure in der Silberlösung schadet bei dieser Operation nicht. Fast in allen Fällen soll das Silber im metallischen Zustande bestimmt werden.

Man wägt deshalb die Legirung, was sie in den meisten Fällen ist, wie Werksilber und Münzen, im Atomverhältniss ab, nämlich  $\frac{1}{100}$  At. oder 1,0797 Grm., oder was damit fast gleichbedeutend ist, 1,08 Grm. Ein für allemal kann man sich ein solches Gewicht aus Neusilberblech darstellen, und dies zum Abwägen des Silbers benutzen. Man nennt es das Silbergewicht. Man bringt die abgewogene Probe in eine mit Glasstopfen versehene Flasche von 300 bis 400 CC. Inhalt, giesst 6 bis 8 CC. reiner Salpetersäure von geringer Stärke darauf und stellt das Glas an einen warmen Ort, in ein Sand- oder Wasserbad, bis die Metalllegirung gelöst ist. Man bläst das Salpetergas mit einer Glasröhre aus der Flasche, und bringt dieselbe unter die mit Zehentkochsalzlösung gefüllte und 100 CC. haltende Bürette mit Quetschhahn. Man lässt die Kochsalzlösung im Strahl einlaufen, wobei sich alsbald ein dickes, weisses Gerinnsel von Chlorsilber bilden wird. Man schüttelt leicht um, wo-



durch sich der Niederschlag so weit ballt, dass man in der überstehenden Flüssigkeit die Wirkung eines neuen Zusatzes von Kochsalzlösung erkennen kann. Dies ist anfänglich ganz unzweifelhaft, und nur wenn der entstehende Niederschlag schon dünner wird, muss man durch heftiges Schütteln des geschlossenen Glases die Abklärung befördern. Um die Erscheinung sichtbarer zu machen, stellt man das Gefäss auf eine schwarze Unterlage. Sobald die Erkennung anfängt schwierig zu werden, muss man länger absetzen lassen, und um hierbei die Einwirkung des Lichtes abzuhalten, stürzt man über das Glas eine cylindrische Hülle von schwarzem Packpapier. Erwärmung befördert das klare Absetzen ungemein. Man lässt nun immer nur zwei Tropfen der Silberflüssigkeit einfließen, bewegt ganz leise, und bemerkt, ob sich in der Flüssigkeit eine weisse Schicht von Chlorsilber bildet. Sobald diese sicher bemerkt worden ist, schüttelt man wieder um und stellt zum Absetzen hin. Bei dem Umschütteln bleibt immer eine bedeutende Menge Chlorsilber an den Wänden des Glases hängen, welche die Beobachtung der Flüssigkeit erschwert. Um dieses Chlorsilber abzuspülen, dreht man das Glas in schiefer Lage einmal um seine Längsachse. Es werden dann der Reihe nach die Wände mit der bereits abgeklärten Flüssigkeit abgespült und klar. Sobald ein Tropfen nach einigen Augenblicken keine Trübung mehr verursacht, ist der Versuch beendet, und man zieht den letzten Tropfen noch ab. Um dies mit Sicherheit thun zu können, lässt man versuchsweise einige Cubikcentimeter in Tropfen abfallen und zählt diese. Die Anzahl der Tropfen auf ein Cubikcentimeter ist sehr verschieden und hängt von der Gestalt und Befeuchtung der Ausflussspitze ab. Sie kann zwischen 14 bis 30 schwanken. Es ist deshalb ganz unzulässig, einen Tropfen als eine bestimmte Grösse anzunehmen, sondern man muss seinen Werth an dem Instrumente selbst, womit man arbeitet, ablesen. Gewöhnlich gehen 24 bis 26 Tropfen auf 1 CC. Angenommen, es gingen 25 Tropfen auf 1 CC., so ist der Werth eines Tropfens 0,04 CC., und diesen Werth kann man von der genau abgelesenen Menge Kochsalzlösung abziehen.

Dies ist das Verfahren, wenn man einen Silbergehalt, der vorher nicht annähernd bekannt ist, in einer einzigen Operation bestimmen will. Die Bürette fasst 100 CC., ist 550 bis 600 Millimeter in der Theilung lang, 16 bis 17 Millimeter weit und hält 5tel CC. direct aufgetragen.  $\frac{1}{5}$  CC. ist =  $\frac{1}{5}$  Procent Silber. Eine solche Bürette ist ein werthvolles Instrument. Sie muss nach der Theilung noch einmal in ihren ganzen Zehnern mit destillirtem Wasser abgelesen werden.

Man wendet ein, dass bei diesem Verfahren die Bürette zu keiner anderen Analyse gebraucht werden kann, bis die erste vollendet ist. Es ist dies zwar das gewöhnliche Sachverhältniss, allein bei dieser Analyse, wegen der zum Absetzen nöthigen Zeit, etwas störend. Ein anderer Einwurf beruht darin, dass eine Bürette von der angegebenen Grösse und Weite, wenn sie in einem Zuge bis 80 oder 90 CC. ausgelaufen ist,



in einem halbstündigen Stehen 0,2 bis 0,3 CC. Flüssigkeit von den Wänden herabrinnen lässt, so dass der abgelesene Stand um diese Grösse steigt. Bei der Graduierung ist die Bürette nicht so lange stehen gelassen worden, und es muss deshalb ein kleiner Fehler dadurch eintreten, dass die Bürette anders gebraucht wird, als sie graduirt worden ist. Diesen Nachtheil corrigirt man in der folgenden Art.

Man lässt aus der grossen 100 CC. Bürette die Kochsalzlösung, wenn sie nur noch eine schwache Trübung hervorruft, bis auf das nächste volle Cubikcentimeter ablaufen, notirt diese Zahl, und hat diese Bürette nun nicht mehr nothwendig. Eine zweite engere Bürette, welche direct in 10tel CC. eingetheilt ist und im Ganzen 20 bis 30 CC. fasst, dient zum Vollenden der Arbeit. Man lässt aus dieser jedesmal  $\frac{1}{10}$  CC. auslaufen und beobachtet die Erscheinung. Hat das letzte 10tel CC.

keine Trübung mehr hervorgebracht, so rechnet man es nicht an, addirt aber die aus der kleinen Bürette ausgelaufenen CC.



1 CC. Pipette.

und ihre Brüche zu den aus der grossen Bürette ausgelaufenen. Die CC. geben ohne weiteres die Procente Silber an, und, wenn man das Komma um eine Stelle rechts setzt, die Tausendtheile Silber, wie dies beim Silber üblich ist. Die erste Methode wurde mit einer Bürette und einer Flüssigkeit ausgeführt, die zweite mit zwei Büretten und einer Flüssigkeit, und eine noch grössere Genauigkeit erhalten wir mit zwei Büretten und zwei Flüssigkeiten. Die Kochsalzlösung mit  $\frac{1}{10}$  Atom im Litre heisst systematisch Zehentflüssigkeit. Man bereitet sich nun eine Hundertflüssigkeit, indem man 100 CC. der Zehentflüssigkeit in eine Pipette aufsaugt, diese in eine Litreflasche auslaufen lässt und diese bis an die Marke mit destillirtem Wasser anfüllt. Mit dieser Hundertflüssigkeit wird die kleine Bürette angefüllt und nach jedem Schütteln ein ganzes CC. einlaufen gelassen. Würde man von dieser verdünnten Flüssigkeit viel weniger nehmen, so wäre es nicht möglich, eine sichtbare Trübung damit zu erzeugen. Dass man ganze Cubikcentimeter auslaufen lässt, hat ausserdem noch den Vortheil, dass man zu gleicher Zeit eine beliebige Menge Analysen in Gang setzen kann, indem man bei jedem Glase die Anzahl der ganzen Cubikcentimeter Hundertflüssigkeit notirt, die demselben zugesetzt worden sind. Jeder Cubikcentimeter der Hundertflüssigkeit ist  $\frac{1}{10}$  CC. der Zehentflüssigkeit gleich und bedeutet  $\frac{1}{1000}$  Silber oder  $\frac{1}{10}$  Procent. Statt der kleinen Bürette mit  $\frac{1}{10}$  CC. bedient man sich auch der Handpipette von 1 CC. (Fig. 3), welche nur einen Strich hat. Beim Beobachten einer noch nicht ganz geklärten Flüssigkeit in cylindrischen Gläsern muss man sich vor einer Täuschung hüten, die schwebenden feinen Theilchen des Chlorsilbers



werden nämlich durch Lichtbrechung an einzelnen Stellen, den sogenannten kaustischen Linien, stärker beleuchtet und erscheinen dann wie ein frischer Niederschlag. Man erkennt die wahre Natur dieses Lichteffectes daran, dass sie durch leichtes Bewegen den Platz nicht verändern, und überhaupt regelmässiger sind, als die durch Fällung entstandenen Wölkchen.

### Technische Bestimmung des Silbers.

(Münzen, Werksilber, Barren.)

Die technische Bestimmung des Silbers, welche schon im Vorhergehenden angedeutet ist, geschieht als Hauptzweck in den Münzen, Affinirungsanstalten und bei den Controlbüreaus derjenigen Staaten, welche eine gesetzliche Stempelung von Silberwaaren eingeführt haben. Früher geschah diese Bestimmung durch Cupellation oder Abtreiben. Das meistens kupferhaltige Silber wurde mit reinem metallischen Blei auf einem porösen Näpfchen aus Knochenasche, Cupelle (nicht Capelle, wie es häufig geschrieben wird), eingeschmolzen und bis zur vollständigen Oxydation des Bleies und Kupfers in heller Rothglühhitze gehalten. Es oxydirten sich das Blei und das Kupfer zu Oxyd. Das an sich in dieser Temperatur unschmelzbare Kupferoxyd löst sich in dem leicht schmelzbaren Bleioxyde auf und zieht mit diesem in die poröse Masse der Cupelle, wo es einen schwarzen Kranz bildet. Schon lange bemerkte man, dass bei diesem Verfahren jedesmal ein Verlust an Silber eintrat und zwar ungleich je nach der Temperatur des Abtreibens und nach dem Gehalte des Silbers.

Dieser Verlust entstand theils durch Verflüchtigung von Silber bei der hohen Temperatur, theils durch Einziehen in die Cupelle. Wenn man reines Silber mit Blei umschmolz und wieder bis auf reines Silber abtrieb, so erlitt man einen Verlust von 1 bis 2 Tausendtel. War aber das Silber nur 900 Tausendtel haltig, so büsste man 4 bis 5 Tausendtel ein, und bei noch geringerem Gehalte noch mehr, weil nun die zuzusetzende Menge Blei und die Zeit des Abtreibens immer stieg. Es entsprang hieraus der Nachtheil, dass ein Münzdirector, der feines Silber einnahm, um es in Geldstücke von 900 Tausendtel Gehalt zu verwandeln, genöthigt war, der Legirung den wahren Werth von 903 oder 904 Tausendtel zu geben, damit sie bei der Prüfung im Laboratorium der Münzcommission dem Titre von 900 entsprechen konnte. Er erlitt deshalb bei seiner Fabrikation einen Verlust von 3 bis 4 Tausendtel, dessen Ursache nicht lange verborgen bleiben konnte. Daher rühren in der That die Klagen, welche eine neue Untersuchung des Probirverfahrens mit der Cupelle herbeiführten. Um das Factum über allem Zweifel festzusetzen, wurden in Frankreich auf dem Wege der Synthese Silberlegirungen mit Kupfer von dem Gehalte 950, 900 und 800 Tausendtel mit mathematischer Schärfe dargestellt und an die bedeutendsten Controlbüreaus von



Europa Proben zur Analyse eingesendet, und zwar nach Wien, Madrid, London, Amsterdam, Utrecht, Neapel, Hamburg, Altona, und in Paris selbst von d'Arcet und Vauquelin die Probe vorgenommen. Der Verlust an Silber betrug im Mittel 5 bis 6 Tausendtel, und erreichte in einzelnen Proben 9 bis 13 Tausendtel. Nachdem durch so viele Resultate die Ueberzeugung gewonnen worden war, dass der Werth des Silbers durchgängig zu niedrig geschätzt werde, und zwar um eine veränderliche Menge, wurde in Frankreich das neue Verfahren der Probe auf nassem Wege, und zwar mittelst der Maassanalyse, eingeführt, und hat jetzt überall das alte verdrängt. Dieses Verfahren rührt dann auch wieder von dem vortrefflichen Gay-Lussac, dem Vater der Maassanalyse, her, und ist von ihm in einer solchen Ausarbeitung und Vollendung mitgetheilt worden, dass es bis jetzt, trotz der tausendfältigen Anwendung aller Orte, noch nicht gelungen ist, dem Verfahren die kleinste Veränderung, geschweige denn Verbesserung hinzuzufügen.

Eine deutsche Bearbeitung dieses Werkchens ist im Jahre 1833 \*) von Liebig besorgt worden.

Der Maassflüssigkeiten, welche hierbei angewendet werden, sind drei: zwei Kochsalzlösungen und eine Silberlösung. Da bei dieser Arbeit nur ein Zweck vor Augen schwebt, nämlich die möglichst genaue Bestimmung des Silbergehaltes, so findet die systematische Zusammensetzung der Maassflüssigkeiten nicht statt. Die Zuverlässigkeit der Resultate hängt, neben der Richtigkeit der Maassgefässe, einzig von dem richtigen Titre der Maassflüssigkeiten ab, und wir haben diesem Gegenstande unsere erste Aufmerksamkeit zu schenken.

#### Darstellung des reinen Silbers.

Das im Handel vorkommende Feinsilber ist zu diesem Zwecke nicht rein genug. Es enthält leicht Spuren von Gold und Kupfer. Man wähle ein möglichst reines Silber, in Ermangelung Münzen von hohem Gehalt, wie Doppelthaler, französische Franken, löse sie in Salpetersäure auf, verdünne mit Wasser und filtrire die Flüssigkeit in eine weite Flasche; in diese Lösung giesse man eine filtrirte Lösung von Kochsalz bis zu einem kleinen Ueberschuss. Ein grosser Ueberschuss würde lösend auf das Chlorsilber wirken und Verlust veranlassen. Man schüttele tüchtig um und lasse absetzen. Die überstehende blaue Flüssigkeit, wenn kupferhaltiges Silber angewendet wurde, giesse man vorsichtig ab und erneuere das Wasser in der Flasche. Man kann dazu Brunnenwasser nehmen und am besten warmes. Setzt man auch noch etwas Schwefel- oder Salpetersäure hinzu, so scheidet sich das Chlorsilber um so leichter ab. Nachdem man alles Kupfer abgewaschen hat, wovon man sich durch eine Probe mit

\*) Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren. Deutsch bearbeitet nach Gay-Lussac von Justus v. Liebig. Mit 6 Kupfer- tafeln in Folio. gr. 8. geh. Braunschweig. Fr. Vieweg u. Sohn. 1 Thlr. 16 Ggr.



Schwefelwasserstoffwasser überzeugen kann, so bringt man das Chlorsilber in eine Schale, von welcher man die überstehende Flüssigkeit abgiesst. Man versetzt das nasse Chlorsilber mit verdünnter Schwefelsäure und legt ein Stück massives Stabeisen so hinein, dass es ganz von der Flüssigkeit bedeckt werde.

Die Reduction durch Zink geht zwar leichter und reiner ab, als durch Eisen; allein das Zink enthält immer fremde Metalle, Blei und Zinn, welche sich dem Silber beimischen. Das Eisen lässt zwar auch Kohle und vielleicht etwas Kieselerde oder Graphit zurück, aber immer nur solche Stoffe, welche beim Einschmelzen des reducirten Silbers vollkommen davon getrennt werden, während die genannten Metalle aus dem Zinke dabei bleiben.

Noch reinlicher reducirt man das Chlorsilber auf galvanischem Wege. Man bringt es in einen weiten an beiden Seiten offenen Glaszylinder, dessen untere Oeffnung mit befeuchteter Thierblase verbunden ist. Diesen Cylinder hängt man schwebend in ein weiteres Gefäss, welches bis zu der Höhe des Chlorsilbers im Inneren verdünnte Schwefelsäure enthält. In die Schwefelsäure setzt man ein Stück Zink, welches mit einem Drahte versehen ist. An das Ende dieses Drahtes befestigt man einen Silberdraht oder Platinspatel, und taucht diesen in das Chlorsilber, dem man zur Vermehrung der Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom ebenfalls etwas Schwefelsäure zusetzt. Es fängt alsdann, ohne Berührung von Eisen oder Zink, die Reduction um den Platinspatel an und durchdringt die ganze zusammenhängende Masse des Chlorsilbers. Getrennt liegende Theilchen werden natürlich nicht reducirt, da sie nicht in den elektrischen Strom kommen.

Nachdem alles Chlorsilber reducirt ist, spült man den schwammigen Kuchen in einen Mörser und wäscht ihn mit heissem Wasser einigemal ab. Man giesst noch etwas Schwefelsäure hinzu, wodurch es sich leichter absetzt, zerrührt mit dem Pistill, und giesst öfter ab, bis alles Chlorzink ausgewaschen ist. Das Silber hat nun schon die Gestalt metallisch glänzender Blättchen angenommen. Es muss noch getrocknet und geschmolzen werden, da es immer kleine Mengen unzersetztes Chlorsilber enthält. Man presst das pulverige Silber in einen hessischen Tiegel, befeuchtet es mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, trocknet ein, und schmilzt das Silber im Essenfeuer ein. Das geschmolzene Silber giesse man auf eine horizontale muldenförmige Unterlage von festgedrücktem Kiessand, um es in einer dünnen auswalzbaren Gestalt zu erhalten. Man lasse es in Plattenform auswalzen, worin es leicht mit einer Blechscheere vertheilt werden kann.

Zum Voraus wägt man sich Portionen von 1 Grm. aufs Genaueste ab und bewahre dieselben in Papierkapseln. Endlich bereite man sich eine Lösung von 1 Grm. Silber in Salpetersäure zu einem Litre verdünnt, welche der zweiten schwächeren Kochsalzlösung an Werth gleich ist.



## Die Kochsalzlösung.

Die Atomgewichte weniger Körper sind gegen einander so genau bekannt, als die des Silbers und des Kochsalzes, die Versuche von Marignac und Pelouze haben jeden Zweifel über deren Grösse gehoben, und insbesondere hat Pelouze durch dasselbe Verfahren wie bei der Silberanalyse diejenigen Mengen Kochsalz bestimmt, welche nothwendig sind, um eine bestimmte Menge reines Silber zu fällen.

Um sich chemisch reines Kochsalz zu verschaffen, löse man käufliches Kochsalz in Wasser auf, setze so viel Barytwasser hinzu, dass dieses etwas vorwaltet, was man durch ein rothes Lackmuspapier erkennen kann, filtrire und lasse einmal beinahe zur Trockenheit verdampfen. Durch den Baryt wird Schwefelsäure und Bittererde gefällt, und durch das Eindampfen der Ueberschuss des Baryts und des von ihm in Freiheit gesetzten Kalkes als kohlen saure Verbindungen abgeschieden. Den letzten Rest von Mutterlauge vor dem Eintrocknen entferne man, löse das Salz in möglichst wenig Wasser auf, filtrire und lasse in Porzellanschalen an einem warmen Orte krystallisiren. Die Krystalle werden getrocknet, im Porzellanmörser zu Pulver zerrieben und in einer Schale bei sehr starkem Feuer vollständig ausgetrocknet und in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt. Ein so vorbereitetes Kochsalz behält seinen chemischen Werth sehr lange unverändert bei. Fresenius (dessen quantitative Analyse, 3te Aufl. Seite 565) fand, dass eine Menge von nahe  $4\frac{1}{2}$  Grm. Kochsalz,  $\frac{3}{4}$  Stunden lang an feuchter Luft stehend, nur 0,0009 Grm. im Gewicht zugenommen hatten. Erwägt man, dass eine Wägung höchstens 3 bis 4 Minuten dauert, und man sonst das Gefäss gut verschlossen halten kann, so ergiebt sich, dass man das reine Kochsalz auch in bestimmter Menge abwägen und zur Anwendung bringen kann.

Sehr reines Kochsalz kommt in der Natur als Steinsalz, *Sal gemmae*, vor. Es ist ganz farblos, durchsichtig, in würfelförmigen oder parallelepipedischen Stücken spaltbar. Dieses Salz ist so rein, dass man mit keinem Reagenz die geringste fremde Beimischung entdecken kann. Man kann dasselbe zweckmässig zur Silberbestimmung verwenden.

Man zerstoße es ebenfalls zu einem gröblichen Pulver und trocken dies bei starker Hitze aus.

Die Stärke der Kochsalzlösung muss eine solche sein, dass 100 CC. 1 Grm. reines Silber fällen, dass also im Litre so viel Kochsalz enthalten ist, um 10 Grm. Silber zu fällen.

Bedienen wir uns des Atomgewichts des Silbers von Marignac zu 1349,66 (Sauerstoff = 100), des Chlors zu 443,28, des Natriums zu 287,44, so müssen auf 1349,66 Silber 730,72 Kochsalz kommen, also auf 10 Grm. Silber 5,414 Grm. Kochsalz. Man wäge diese Menge genau ab, bringe sie ohne Verlust in eine Litreflasche und giesse destillirtes Wasser hinzu, erst bis zur Lösung des Salzes, dann bis zur Marke. Nachdem die Flüssigkeit tüchtig geschüttelt ist, wird sie einer Probe



unterworfen. Man löst 1 Grm. reines Silber in 5 bis 6 CC. verdünnter Salpetersäure und lässt aus einer Pipette 100 CC. der Kochsalzlösung hinzuströmen. Dies geschieht in einem Glase von 200 bis 300 CC. Inhalt, welches mit einem gut schliessenden gläsernen Stopfen versehen ist. Das Gemenge schüttelt man tüchtig, bis es klar geworden ist, und lasse es etwas absetzen. In der abgeklärten Flüssigkeit darf nun weder ein kleiner Zusatz von Kochsalzlösung noch von der zweiten Silberlösung eine Trübung hervorbringen. Ich habe öfters die Probe gemacht, dass aus reinen Stoffen in dieser Art bereitete Flüssigkeiten vollkommen richtig waren; dass 100 CC. dieser Kochsalzlösung die Lösung von 1 Grm. fein Silber so ausfällt, dass die abgeklärte Flüssigkeit in zwei Theile getheilt, weder mit Silberlösung noch Kochsalzlösung eine Trübung verursachen. Es ist dies Verfahren alsdann viel einfacher und leichter, als aus einer beliebigen Kochsalzlösung durch öfteres Probiren eine richtige Flüssigkeit herzustellen.

Gay-Lussac empfahl eine starke Kochsalzlösung ein für allemal durch einen Eindampfungsversuch auf ihren Gehalt zu probiren und nach diesem Resultate die Zusammensetzung der normalen Kochsalzlösung zu berechnen. Es dürfte aber hier noch viel leichter sein, sich der vollkommen gesättigten Kochsalzlösung zu bedienen, welche vielleicht von allen Salzlösungen die einzige ist, auf welche ein Unterschied in der Temperatur so gut wie gar keinen Unterschied im Gehalte macht. Auch Liebig hat sich schon in seiner Abhandlung über die Harnstoffbestimmung \*) dieser Eigenschaft der gesättigten Kochsalzlösung bedient, um eine Lösung von bestimmtem Gehalt ohne Wägung darzustellen. Wir haben schon oben Seite 17 eine Analyse dieser Salzlösung mitgetheilt.

Nach Versuchen von Fuchs lösen 100 Theile Wasser 36, nach den letzten Bestimmungen von Fehling 35,91 Kochsalz auf; das spezifische Gewicht der gesättigten Lösung beträgt nach Karsten 1,2046; nach Anthon 1,205; ich fand 1,204. 10 CC. der gesättigten Lösung sollen nach diesen Beobachtern 3,183 Grm. Kochsalz enthalten. Liebig fand als Mittel von vier Versuchen in 10 CC. der Lösung 3,184 Grm. Kochsalz. Um demnach eine Lösung zu bereiten, welche im Litre 5,414 Grm. Kochsalz enthielte, müsste man  $\frac{5,414 \cdot 10}{3,184} = 17,004$  CC. oder gerade 17 CC. der gesättigten Lösung abpipettiren und in einer Litreflasche mit destillirtem Wasser bis an die Marke verdünnen.

Es wurden 17 CC. einer vollkommen gesättigten Kochsalzlösung, welche  $\frac{1}{2}$  Jahr lang auf Steinsalzwürfeln gestanden hatte und noch stand, abpipettirt und zu 1 Litre verdünnt; dann 1 Grm. fein Silber in Salpetersäure gelöst und von obiger Lösung aus einer Vollpipette 100 CC. hinzugelassen. Nach dem Abklären durch Umschütteln wurden aus einer

\*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 300.



1 CC. Pipette einzelne Cubikcentimeter einer zehnfach verdünnten Kochsalzlösung, welche 0,5414 Grm. Kochsalz im Litre enthielt, hinzugesetzt und nach jedem Zusatz und Beobachtung einer Trübung ein Kreidestrich gemacht. Es mussten so 11 CC. dieser verdünnten Lösung hinzugesetzt werden. Jeder Cubikcentimeter enthielt 0,0005414 Grm. Kochsalz, also die 11 CC. enthielten 0,0059554 Grm. = 0,006 Grm. Kochsalz, und auf die zehnfache Menge oder das ganze Litre betrage das fehlende Kochsalz 0,060 Grm. und diese 0,060 Grm. sind enthalten in 0,18 CC. der gesättigten Kochsalzlösung. Es ist also auf diesem Wege ohne alle Wägung und durch eine einfache Pipettirung eine normale Kochsalzlösung erzeugt worden, welcher im ganzen Litre nur 0,060 Grm. Kochsalz fehlten. Die Correction besteht also darin, dass wir statt 17 CC. jetzt 17,18 CC. gesättigter Kochsalzlösung abstechen und zum Litre verdünnen. Es wurde nun eine solche Mischung gemacht und 100 CC. davon zur Lösung von 1 Grm. Silber gesetzt. Nach dem Umschütteln wurde 1 CC. der zweiten Kochsalzlösung zugesetzt; es entstand keine Trübung; es wurde nun 1 CC. der zweiten Silberlösung zugesetzt, umgeschüttelt und nach dem Abklären noch 1 CC. der schwachen Silberlösung zugesetzt. Es entstand keine Trübung. Die Flüssigkeit war also ganz richtig.

Nachdem man die Hauptlösung oder die normale Lösung richtig gestellt hat, bereitet man sich aus dieser die Zehentlösung. Um Verwechslung zu vermeiden, ist zu bemerken, dass die normale Lösung schon etwas schwächer ist, als unsere Zehentlösung nach dem System, und dass die Zehentlösung, nach Gay-Lussac, etwas schwächer ist, als die Hundertlösung im System. Es behalten also die Benennungen normale Lösung und Zehentlösung bei den technischen Operationen eine sonst nicht gewöhnliche Bedeutung, die nur für das Capitel gilt, worin sie vorkommt. Man sticht mit der Pipette 100 CC. normale Kochsalzlösung aus, lässt sie in eine Litreflasche fließen, und füllt diese bis an die Marke mit destillirtem Wasser an.

Bei den Analysen im System pflegen wir eine constante Menge der Probe abzuwägen und durch ungleiche Mengen der titrirten Flüssigkeit ihren Gehalt zu bestimmen. Es setzt dies voraus, dass die Bürette bis zur Vollendung der Analyse zu keiner anderen Analyse gebraucht werden kann. Bei der Silberanalyse müssen wir aus mehrfachen Gründen von diesem Verfahren abgehen und dabei wechselnde Mengen der Probe, aber gleichbleibende Mengen der titrirten Flüssigkeit nehmen.

Diese Gründe sind folgende:

1) Wenn man mehrere Analysen zugleich unternehmen will, so muss man die Bürette immer zur Disposition haben und kann sie nicht ausschliesslich zu einer Arbeit verwenden.

2) Die Weite einer Bürette, welche 100 CC. fassen soll, ist zu bedeutend, um ein sehr scharfes Ablesen zuzulassen.



3) Die ungleich lange Zeit, welche einzelne Operationen erfordern, veranlasst ein ungleiches Nachlaufen in der rasch entleerten Bürette.

4) Die einzelnen Theilstriche an einer langen Bürette können unmöglich alle so genau richtig sein, als der eine Strich an einer Pipette.

5) Die Prüfung der Kochsalzlösung muss an denselben Stellen der Messinstrumente abgelesen werden, wo auch das Ende einer Analyse stattfindet.

Die Analyse wird demnach in der Art ausgeführt, dass man von der Silberprobe eine solche Menge abwägt, dass sie ungefähr 1 Grm. Silber enthält; nach der Auflösung setzt man 100 CC. der Normalkochsalzlösung in einem Strahle zu, und nach dem Abklären durch Umschütteln vollendet man die Fällung des noch in Lösung befindlichen Silbers durch einzelne Cubikcentimeter der schwachen oder Zehntkochsalzlösung.

Es setzt dies voraus, dass man den Gehalt der Probe annähernd kenne, dass man ihn etwas schwächer schätze, um nach dem Zusatze von 100 CC. Normalkochsalzlösung noch Silber in der Lösung zu haben, weil es bequemer ist, die Arbeit durch Zusatz von Zehntkochsalzlösung zu beendigen, als bei Ueberschätzung der Probe das überschüssig zugesetzte Kochsalz mit Zehent Silberlösung zu fällen.

Die annähernde Kenntniss des Silbergehaltes erhält man durch das oben beschriebene Verfahren mit der 100 CC. in Fünftel CC. getheilten Bürette.

Man wäge deshalb 1 Grm. der Probe ab, löse sie in Salpetersäure auf und fälle sie unter der Bürette mit der normalen Kochsalzlösung, aus diesem Capitel. Man erhält den Silberwerth ganz leicht auf  $\frac{1}{2}$  Procent oder fünf Tausendtel. Man ziehe nun fünf Tausendtel ab, und berechne, wie gross die Probe sein müsste, wenn sie gerade 1 Grm. Silber enthalten sollte. Hat man den Silberwerth in Tausendtel ausgedrückt, so ergibt sich die Proportion: in 1000 Legirung sind  $m$  Tausendtheile Silber enthalten, in wie viel Legirung ist 1 Gramm Silber enthalten?

Gesetzt, man habe die Probe zu 600 gefunden, so ist:

$$600 : 1000 = 1 : x$$

$$x = \frac{1000}{600} = 1,667 \text{ Grm.}$$

Man hat also in allen Fällen 1000 durch den gefundenen Gehalt der Tausendtheile zu dividiren, um diejenige Menge zu erhalten, welche 1 Grm. Silber enthält.

Wägt man also von der Probe 1,667 Grm. ab und setzt 100 CC. Kochsalzlösung zu, so ist bereits 1 Grm. Silber aus der Auflösung gefällt, und man hat nun noch jene kleine Menge zu bestimmen, welche durch die absichtliche Ueberschätzung um etwa fünf Tausendtheile noch mehr als 1 Grm. vorhanden ist. Derjenige Gehalt, welcher der Grösse der genommenen Probe entspricht, wird sogleich niedergeschrieben und als Basis festgehalten, und dazu die einzelnen Cubikcentimeter der



schwachen Kochsalzlösung noch hinzu addirt, welche nothwendig sind, um den Rest des Silbers zu fällen. Es ist dies der allgemeine Gang dieser Analyse, auf deren einzelne Details wir jetzt übergehen wollen. Bei dem grossen Werthe des in Frage stehenden Metalles sind alle einzelnen Gesichtspunkte so sehr ins Kleinste bearbeitet worden, dass diese rein technische Operation zu der Genauigkeit der schärfsten analytischen Trennung gebracht worden ist.

#### Das Probenehmen.

Da es sich immer von metallischen Gemengen von Silber und anderen Metallen, meistens Kupfer, handelt, so müssen die richtigen Mengen der Probe auf mechanischem Wege dargestellt werden. Ist das Metall in Gestalt von dünnen Blechen oder Drähten, so kann man dies mit der Blechscheere oder Kneifzange verkleinern. Sind die Stücke massiv, so dass sie sich nicht auswalzen lassen, oder gearbeitet, so dass sie nicht verändert werden dürfen, so muss man die zur Probe nöthige Menge entweder mit einem Metallbohrer, der in einem Gestelle eingespannt ist, lostrennen, oder man muss von der unteren Seite des noch nicht fertigen Geräthes mit einem Schaber so viel wegnehmen als nöthig ist. Die einzelnen auf der Wage liegenden Stückchen werden, wenn sie zu schwer sind, in der Hand mit der Kneifzange und zuletzt mit der Feile verkleinert, bis sie das richtige Gewicht haben. Uebung thut hier sehr viel, und auf einer gut arbeitenden Wage ist eine Wägung bis auf Einstehen der Zunge in wenigen Minuten vollendet. Hier hängt nun freilich Alles von der Beschaffenheit der Wage ab. Mit den in chemischen Laboratorien üblichen langarmigen Wagen und unbehülflichen Arretirungsvorrichtungen möchte man allerdings viele Zeit versäumen und nichts fördern. Es ist eine ganz andere Arbeit, das Gewicht von einem gegebenen Körper zu bestimmen oder einen Körper einem bestimmten Gewichte gleich zu machen. Das letzte ist viel mühevoller. Das Abwägen ist aber überhaupt eine Kunst, die sehr selten und häufig nicht einmal von den Lehrern der Chemie verstanden wird.

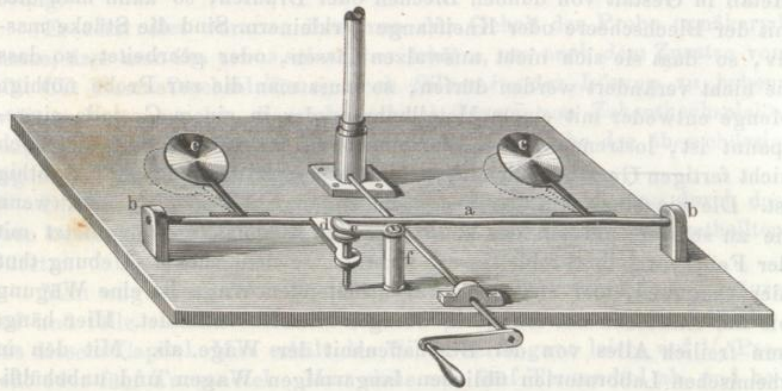
Die zum schnellen und exacten Wägen kleiner Mengen bestimmten Wagen haben kleine leichte Balken von etwa 180 Millimeter Länge. Die von Deleuil in Paris speciell zur Silberanalyse verfertigten sind aus Stahl gearbeitet, haben einen massiven, hochkantigen, glänzend polirten Balken, gar keine Ajustirungsvorrichtungen und kosten den fabelhaften Preis von 800 Franken. Deleuil bringt absichtlich keine Ajustirungsvorrichtungen an, damit man die Wage nicht durch ungeschicktes Drehen von Schrauben in Unordnung bringen könne; er hat nämlich die geringsten Meinungen von der manuellen Geschicklichkeit der Chemiker. Seine Wagen kommen ajustirt aus seinen Händen und können dann nicht durch Versuchen und Drehen in Unordnung gebracht werden, da keine Angriffspunkte dazu vorhanden sind. Beim Gebrauche



sind sie äusserst bequem, zeigen  $\frac{1}{10}$  Milligramm ganz sicher an, und geben beim Aufheben der Arretirung sogleich die richtige Antwort. In Ermangelung einer solchen Deleuil'schen Wage bediene ich mich zum Abwägen der Substanzen einer kleinen Wage, welche  $\frac{1}{5}$  Milligramm ganz bestimmt und  $\frac{1}{10}$  Milligramm bei schwacher Belastung und sehr sorgfältiger Behandlung angebt. Sie hat einen durchbrochenen Balken, wie die bekannten Oertling'schen Wagen; der Balken wird vor einer Arretirung an der Mittelschneide getragen und die Schalen haben eine Arretirung von unten, die ich hinzugefügt habe und in dieser Gestalt bei noch keiner Wage gesehen habe.

Fig. 4 zeigt diese Schalenarretirung ohne die Wage, die sich an jede gegebene Wage anbringen lässt. Die Wagschalen sind Kugelab-

Fig. 4.



Neue Schalenarretirung an der Wage.

schnitte von dem Mittelpunkte der Schneiden, woran die Schalen hängen. Ein stählerner oder messingener Stab *a* liegt seitlich in zwei gleich hohen Lagern *bb*. An diesem Stabe sind, abgewendet vom Arbeitenden, zwei flache Messingscheiben *cc* an Stielen befestigt. Nach vorn oder der Seite des Arbeitenden zu ist ein Arm *d* angelöthet, welcher eine Schraube mit gewölbtem Kopfe trägt. Drückt man auf diesen Kopf, bis die Spitze der Schraube die Tischplatte berührt, so heben sich die sonst hängenden Scheiben *cc* in die horizontale Lage und berühren die Wagschalen im untersten Punkte. Lässt man los, so sinken die Scheiben *cc* herunter bis auf die Tischplatte in die punktirte Lage und die Schalen spielen frei. Will man arretirt halten, so schiebt man den Vorreiber *e*, der auf einem daneben stehenden Säulchen *f* drehbar befestigt ist, über den Kopf der Schraube, und die Schalen ruhen auf den Scheiben *cc*. Die Schraube, welche in dem Arme *d* geht, hat den Zweck, durch höher oder niedriger Stellen genau die Lage zu treffen, in welcher die Scheiben *cc* die Schalen eben berühren, aber nicht viel heben, damit



beim Loslassen die Schalen nicht in Schwankung gerathen. Diese Vorrichtung arbeitet ungemein sicher. Die Wage giebt immer sogleich die richtige Antwort, weil beide Scheiben, an derselben Achse unbeweglich befestigt, ganz genau in derselben Zeit die Wagschalen verlassen müssen. Zu jeder Wegnahme oder Zulage eines Gewichtes mit der rechten Hand drückt man mit dem Zeigefinger der linken Hand die Scheiben in die Höhe, was gegen das frühere Herumdrehen der Griffscheibe bei schwingenden Wagen ein erheblicher Gewinn ist. Zugleich zeigt Fig. 4 die oben erwähnte Balkenarretirung in richtiger Form, wie sie unter der Schalenarretirung weg in den Fuss der Säule geht, welche die Wage trägt.

Ganz wesentlich ist es, die Balkenarretirung nicht mit einer Scheibe anfassen zu lassen, sondern mit einem excentrischen Griffe, der an einem senkrecht auf der Achse sitzenden Arme angebracht ist. Um die Bewegung sanft zu machen, gebe man diesem Arme eine Länge von 45 bis 55<sup>mm</sup>. Ich nenne diese Wage die Substanzenwage, weil sie nicht bestimmt ist, Gefässe zu tragen. Sie ist stark genug für 20 Grm., wird aber mit Substanzen selten über 5 Grm. in Anspruch genommen. Die Schnelligkeit, womit man auf einer solchen Wage wägen kann, hat neben dem Zeitgewinn den grossen Vortheil, dass man selbst ziemlich hygroskopische Substanzen im vollkommen trockenen Zustande abwägen kann. Ohne eine eigentliche Substanzenwage kann ein chemisches Laboratorium nicht für gut ausgestattet angesehen werden.

#### Auflösung der Silberprobe.

Man bringt die gewogene Probe in eine mit gut schliessendem gläsernen Stopfen versehene Flasche. Die Grösse dieser Flasche muss so gewählt sein, dass sie bei einem Inhalt von 100 CC. Kochsalzlösung und 10 bis 15 CC. Salpetersäure noch leeren Raum genug enthält, um wirksam schütteln zu können. Im Ganzen soll sie also 250 bis 300 CC. fassen. Die zur Lösung nöthige Salpetersäure muss vollkommen chlorfrei sein, eine leicht zu leistende Bedingung. Starke Salpetersäure löst das Silber langsamer auf als schwache, weil das salpetersaure Silberoxyd in Salpetersäure schwer löslich ist. Die officinelle Salpetersäure von 1,200 specif. Gew. ist am passendsten.

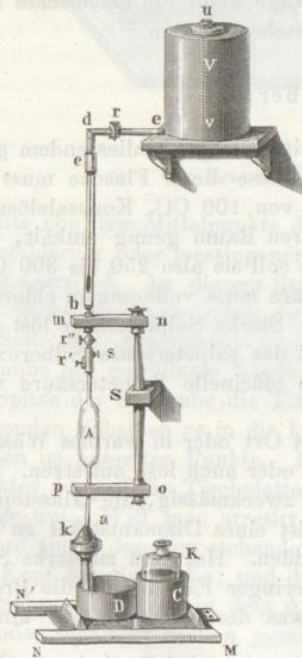
Das Glas setzt man an einen warmen Ort oder in warmes Wasser. Die Glasstopfen kann man daneben legen oder auch lose aufsetzen. Sie lüften sich und lassen Gas aus. Es ist zweckmässig, die Glasstopfen und Gläser mit gleichen Nummern mittelst eines Diamantstiftes zu bezeichnen, um Verwechslungen zu vermeiden. Hat man zu starke Salpetersäure angewendet, so liegt nach geringer Einwirkung die Probe ganz ruhig in der Säure. Setzt man etwas destillirtes Wasser hinzu, so beginnt die Einwirkung von Neuem.



## Hinzulassen der constanten Menge Kochsalzlösung.

In der einfachsten Art geschieht dies dadurch, dass man eine 100 CC. Pipette voll der Lösung saugt und in das Lösungsglas der Probe einlaufen lässt. Es ist hierbei zu bemerken, dass man in derselben Art auslaufen lässt, wie die Pipette geaicht ist. Gay-Lussac liess ganz frei ablaufen. Wir haben es bequemer gefunden, alle Pipetten mit Abstrich auslaufen zu lassen, indem man mit der Spitze der Pipette die feuchte Wand des Gefässes oder die Oberfläche der Flüssigkeit berührt. Beides ist in der Wirkung ganz gleich, wenn man nur weiss, wie die Pipette abzulesen ist. Es ist zu empfehlen, die untere Spitze der Pipette mit Talg oder etwas Paraffin anzustreichen, in welchem Falle sich niemals ein Tropfen um die Spitze ansammelt. Es ist deshalb auch das Wischzeug, ein mit Leinwand überzogener Schwamm, ganz überflüssig, welchen Gay-Lussac zur Entfernung des an der Spitze hängenden Tropfens anwandte. Da die Silberanalysen meistens in Menge vorkommen, so hat auch schon Gay-Lussac das Bedürfniss gefunden, der 100 CC. Pipette einen festen Stand zu geben und sie mit der Normalflüssigkeit in dauernde Verbindung zu bringen, und dazu eine sehr zweckmässige Vorrichtung angegeben, welche in Fig. 5 abgebildet

Fig. 5.



Gay-Lussac's Vorrichtung zur Abmessung von 100 CC. Kochsalzlösung.

Fig. 6.



ist. Die titrirte Salzlösung befindet sich in einem kupfernen, innen mit Brunnenkitt ausgeschmolzenen Gefässe *V*, und steht so hoch an der Wand auf einem festen Gestelle, dass sie die Pipette weit überragt. Die Luft kann nur durch eine Mariotte'sche Röhre *uv* eindringen. An diesem Gefässe ist die mit dem Hahne *r* versehene zweischenkligte Röhre *cde* befestigt. Die bei *c* eingekittete Glasröhre *cb* enthält ein Thermo-



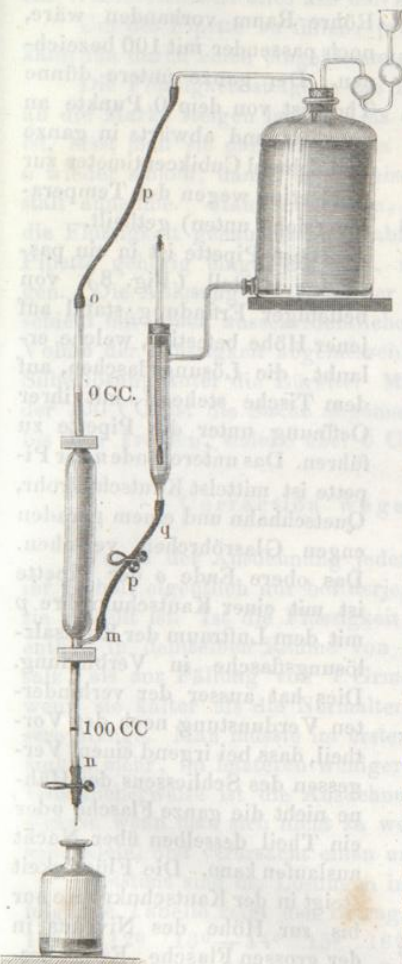
meter, und an derselben ist bei *b* die Pipette *A* befestigt, welche bis an eine Marke im oberen engeren Theile 100 CC. fasst. Die metallene Fassung, wodurch die Pipette mit der Glasröhre verbunden ist, trägt zwei Hähne *r'* und *r''* (Fig. 6). Der Probirer verschliesst die Oeffnung *a* der Pipette mit dem Finger, öffnet die beiden Hähne *r'* und *r''*, und die Kochsalzlösung fließt in einem dünnen Strahle in die Pipette, ohne deren obere Oeffnung zu verstopfen, weil die eingeschlossene Luft frei durch den Hahn *r''*, den Lufthahn, entweichen kann, durch welchen ein nach aussen mündender kleiner Canal hindurch geht. So-

Fig. 7.

bald die Pipette bis über die Marke gefüllt ist, werden beide Hähne geschlossen. Die Flasche, worin sich die Lösung der Legirung in Salpetersäure befindet, wird in dem Behälter *C* des zwischen *NM* und *N'* liegenden Schiebers gestellt, in dessen zweitem Behälter *D* sich das vorhin erwähnte Wischzeug befindet. Der Probirer schiebt den Schieber so, dass das Wischzeug die Mündung *a* der Pipette berührt, öffnet dann vorsichtig den Hahn *r'*, lässt die Flüssigkeit sehr langsam genau bis an die Marke abfließen, und schliesst dann den Hahn wieder. Das Wischzeug nimmt jetzt den letzten hängenbleibenden Tropfen der Flüssigkeit hinweg. Nunmehr schiebt der Arbeitende die Flasche mit der Lösung unter die Pipette, öffnet den Hahn *r'* und lässt den Inhalt der Pipette in die Lösung fließen.

An der Pipette und ihrer Verbindung mit der Vorrathsflasche habe ich zur Vermeidung jeder Berührung mit Metall eine kleine Veränderung angebracht, welche sich auf die Anwendung des vulcanisirten Kautschuks gründet, eine Substanz, die zu Gay-Lussac's Zeit noch unbekannt war.

Die Pipette, Fig. 7, hat die Gestalt wie in der obigen Vorrichtung, nur ist ihr an dem unteren Ende des dicken Theiles eine kleine nach oben gebogene Glasröhre *m* angeschmolzen, durch welche der Ein-

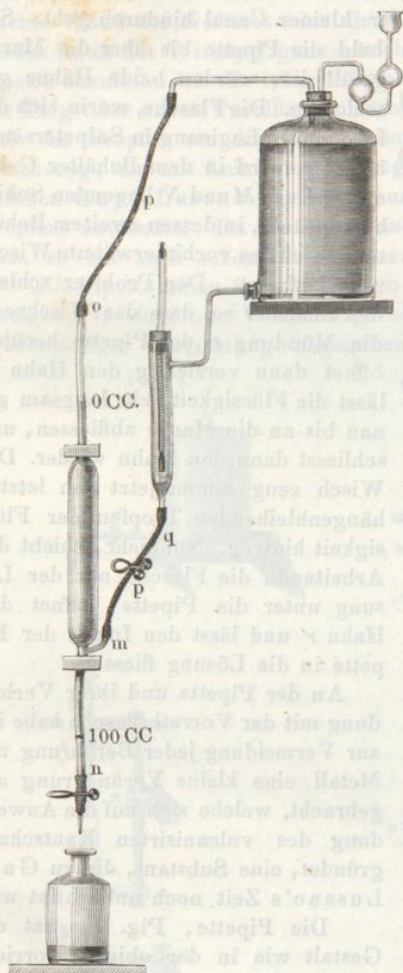


Ab- und Zulaufpipette für 100 CC. Kochsalzlös.



fluss geschieht. Dies hat den Vorzug, dass sich nun im Halse der Pipette nicht mehr Luft und Flüssigkeit auszuweichen haben, dass also der Hals enger sein und dadurch ein schärferes Ablesen gestatten könne. Die Pipette endigt oben und unten in eine Anschwellung, welche zum Befestigen einer Kautschukröhre dient. Sie fasst die 100 CC. bei 14° R. ( $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C.) von einem Striche auf der

Fig. 8.



Ab- und Zulaufpipette zur 100 CC. Kochsalzlösung.

bis zu einem Striche auf der Mitte des oberen dünnen Endes, bis zu einem Striche auf der Mitte des unteren dünnen Endes. Beide Striche sind mit 0 bezeichnet. Man würde den unteren, wenn auf der dünnen Röhre Raum vorhanden wäre, noch passender mit 100 bezeichnen. Der ganze untere dünne Theil ist von dem 0 Punkte an aufwärts und abwärts in ganze und Zehntel Cubikcentimeter zur Correction wegen der Temperatur (siehe unten) getheilt.

Diese Pipette ist in ein passendes Gestell (Fig. 8) von beliebiger Erfindung stabil auf jener Höhe befestigt, welche erlaubt, die Lösungsflaschen, auf dem Tische stehend, mit ihrer Oeffnung unter die Pipette zu führen. Das untere Ende der Pipette ist mittelst Kautschukrohr, Quetschhahn und einem geraden engen Glasröhrchen versehen. Das obere Ende *o* der Pipette ist mit einer Kautschukröhre *p* mit dem Luftraum der Kochsalzlösungsflasche in Verbindung. Dies hat ausser der verhinderten Verdunstung noch den Vortheil, dass bei irgend einem Vergessen des Schliessens der Hähne nicht die ganze Flasche oder ein Theil desselben über Nacht auslaufen kann. Die Flüssigkeit steigt in der Kautschukröhre nur bis zur Höhe des Niveaus in der grossen Flasche. Es ist deshalb auch nicht so dringlich



geboten, das Füllen der Pipette unausgesetzt zu beobachten, sondern im schlimmsten Falle hat man einige CC. Flüssigkeit ausrinnen zu lassen.

Die kleine seitliche Röhre *m* in Fig. 8 ist durch eine Kautschukröhre *q* mit der Vorrathsflasche in Verbindung. Die Kautschukröhre ist mit einem Quetschhahne *p* an einer beliebigen Stelle geschlossen. Zwischen *m* und der grossen Flasche ist auch das Thermometer in eine Glasröhre eingeschlossen, an welchem die Kochsalzlösung vorbeiläuft und ihre Temperatur anzeigt. Die Anordnung der Vorrathsflasche, ihre Verbindung mit dem Abflussrohr, ihr Abschluss gegen die Luft durch ein Wasserventil ist alles aus der Zeichnung zur Genüge erkenntlich.

Um die Pipette zu füllen, presst man den Hahn *p* zusammen und kann ihn durch einen eingeklemmten Holzkeil geöffnet halten.

Die Flüssigkeit steigt in die Pipette. Man kann sie haarscharf bis an die Marke steigen lassen. Das erste Mal, wo die Röhre noch trocken ist, lässt man sie darüber steigen und durch Oeffnen des Quetschhahns *n* wieder sinken, damit der Meniscus der Oberfläche seine richtige Gestalt annehme. Man schliesst *p*, öffnet den Quetschhahn *n* und lässt die Flüssigkeit genau bis an 0 abfliessen. Wenn die untere Spitze der Pipette gehörig eingefettet war, so bleibt niemals ein Tropfen hängen. Die Ablesung der Höhe der Flüssigkeit in der engen Röhre geschieht mit einer ausserordentlichen Schärfe, und ebenso scharf ist das Volum der Flüssigkeit abgemessen. Nun führt man die Flasche mit der Silberlösung unter die Bürette. Mit dem einmaligen ruhigen Abfliessen der 100 CC. ist die Sache abgemacht und die noch nachrinnenden zwei bis drei Tropfen, welche über 0 CC. steigen, bleiben unbeachtet.

#### Correction wegen der Temperatur.

Wegen der Ausdehnung jeder Flüssigkeit durch Erwärmen kann ihr Gehalt eigentlich nur bei derjenigen Temperatur richtig sein, wobei sie gestellt ist. Ist die Flüssigkeit wärmer, so ist sie ausgedehnter und enthält in demselben Raume von 100 CC. eine kleinere Menge Kochsalz, als zur Fällung von 1 Grm. Silber nothwendig ist; umgekehrt, wenn sie kälter als die Normaltemperatur ist, so enthält sie eine grössere Menge. Man müsste im ersten Falle noch eine kleine Menge Flüssigkeit mehr, im letzteren weniger, als die 100 CC. ausfliessen lassen. Glücklicherweise ist die Ausdehnung und Zusammenziehung der Flüssigkeit, wenn man sich nicht zu weit von dem Ausgangspunkte entfernt, sehr klein, und verursacht einen unbedeutenden Fehler.

Meistens sind die Lösungen in den Münzen für 15° C. titirt. Die folgende Tabelle zeigt den Betrag der Correction in Tausendeln:

10°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°
+ 0,2	+ 0,1	richtig	-0,1	-0,2	-0,3	-0,5	-0,6	-0,8	-1,0		



Diese Tabelle ist so zu verstehen, dass man dem nach der Analyse gefundenen Gehalt der Tausendtheile die in der zweiten Zeile stehenden Werthe je nach ihren Zeichen zufügen oder abziehen soll, um das richtige Resultat zu erhalten.

Wenn der untere dünne Theil der Pipette in Zehntel-CC. graduirt ist, so kann man daran die Correction praktisch ausführen. Man hat nämlich je nach der Temperatur eine grössere oder kleinere Menge Flüssigkeit herauszulassen. Ein CC. ist auf dem Stiele ungefähr 25<sup>mm</sup> lang; also 1 Zehntel-CC. ist 2,5<sup>mm</sup> lang, d. h. fast so lang als eine Pariser Linie auf einem Barometer. Ist man geübt, zehntel Pariser Linien abzuschätzen, so kann man die kleinen Correctionen mit dem Auge ablesen. 1 Zehntel-CC. ist der tausendste Theil der Pipette, und die Zahlen stellen solche Tausendtel vor. Gesetzt, man habe die Flüssigkeit bei 17° C. gestellt, so hat man

bei 10° C.	0,4	} oberhalb des Nullstriches,
11°	0,4	
12°	0,3	
13°	0,3	
14°	0,2	
15°	0,2	
16°	0,1	
bei 17° C.		im Nullstrich,
bei 18° C.	0,1	} unterhalb des Nullstriches
19°	0,2	
20°	0,3	
21°	0,5	
22°	0,7	
23°	0,9	
24°	1,0	

einzuhalten, um dieselbe Menge Kochsalz in der Lösung zu haben. Man sieht, dass die Correction bei niedrigeren Temperaturen für 7° C. noch nicht ein halbes Zehntel-CC., bei höherer Temperatur für 7° C. aber 1 Zehntel-CC. beträgt.

Die Graduierung des unteren Stieles der Pipette in Zehntel-CC. hat auch den Zweck, dass man eine Analyse in einem Zuge mit grosser Schärfe vollenden kann, wenn die Zusammensetzung der Legirung annähernd bekannt ist. Der Stiel fasst 5 bis 6 CC. und man konnte in demselben die Analyse beendigen, wenn man den Gehalt bis auf 3 Procent annähernd kannte. Es würde bei vollendeter Fällung die Flüssigkeit im Stiele über oder unter 0 zu stehen kommen, und da die auf dem Stiel getheilten Zehntel-CC. schon Tausendtel Silber anzeigen, so würde man die Analyse bis auf Brüche eines Tausendtel mit einer und derselben Flüssigkeit beenden können.



## Auflösung, Abklärung und Vollendung der Probe.

Da man meistens eine grosse Anzahl von Versuchen zugleich macht, so hat man eine Reihe von numerirten Flaschen in den Abtheilungen eines Trägers (Fig. 9), den man, nachdem die Legirungen und die Salpetersäure in die Flaschen gegeben sind,

Fig. 9.

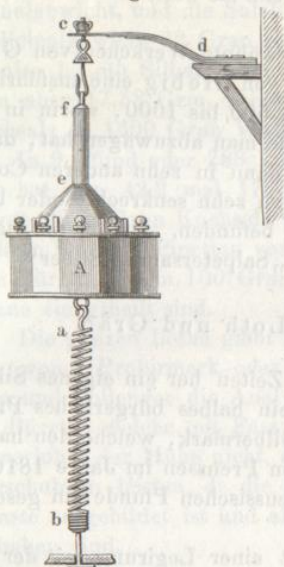


Wärmeverrichtung.

in heisses Wasser setzt.

Wenn die Auflösung erfolgt ist, bläst man jede Flasche mit einem Blasebalge aus, lässt die 100 CC. Kochsalzlösung aus der Bürette einfließen, verstöpselt sie, und stellt sie in einen anderen mit Abtheilungen versehenen Träger *A* (Fig. 10), welcher in einer Stahlfeder *cd* aufgehängt und unten an der Spirale *ab* befestigt ist. Man schüttelt dann die Flaschen tüchtig einige Minuten lang, den Träger *A* bei dem Griffe *ef* fassend.

Fig. 10.



Schüttelvorrichtung von Gay-Lussac.

Die Flaschen werden nun, nachdem die Flüssigkeiten vollständig geklärt sind, auf eine schwarze Tafel gestellt, jede in eine ihrer Nummer entsprechende Abtheilung.

Die Zehent-Kochsalzlösung ist in einer Flasche enthalten, in welche die Röhrenpipette von 1 CC. mit einem Korke luftdicht steht. Die Pipette hat nur einen Strich rund um, wodurch ein CC. abgemessen ist. Man taucht die Pipette ein, lässt bis an den Strich ablaufen, und giesst der Reihe nach in jede Flasche 1 CC. der Zehentlösung. Nun werden sie der Reihe nach beobachtet, ob sich eine Trübung eingestellt hat und, wenn dies statt gefunden, sogleich ein senkrechter Kreidestrich an die vordere

Wand des Tisches an der Stelle der Flasche gemacht. Die Flaschen werden nun wieder in den Schüttelapparat gebracht, abgeklärt und auf den Tisch zurückgesetzt, in jede wieder 1 CC. Zehentlösung gegeben und dann wieder der Reihe nach beobachtet. Sobald eine Flasche keine Trübung mehr zeigt, so wird sie zurückgeschoben und von der ferneren Behandlung ausgeschlossen. In dieser Art werden die einzelnen Flaschen allmählig ausgesondert, und wenn die letzte keine Trübung mehr zeigt, ist die ganze Reihe beendet.



Hat man eine Probe in der Schätzung zu hoch gegriffen, so ist in der abgeklärten Flüssigkeit gar kein Silber mehr enthalten. Es wird alsdann der erste CC.-Zehent-Kochsalzlösung keine Trübung geben. Man setzt nun 1 CC. Zehent-Silberlösung hinzu und schüttelt um, wodurch man die Probe in den *status quo ante* versetzt. Man setzt nun noch 1 CC. Zehent-Silberlösung hinzu, und wenn dieser eine Trübung giebt, macht man einen horizontalen Kreidestrich (für das Gedächtniss: ähnlich dem algebraischen Subtractionszeichen, weil diese Striche dem angenommenen Gehalte abgezogen werden). So fährt man fort, bis auch diese Flaschen alle beendigt sind.

Man zählt nun die einzelnen Kreidestriche von jeder Probe, indem man den letzten gewöhnlich nur halb rechnet, und trägt sie gleich in das Notizbuch zu der Nummer ein, wozu sie gehören. Jeder Kreidestrich stellt ein Tausendtel Silber vor. Eine gewisse Anzahl Tausendtel waren bei der abgewogenen Probe als Ausgangspunkt zu Grunde gelegt worden. Zu diesem addirt man die Zahl der Kreidestriche, wenn sie senkrecht waren, und subtrahirt sie, wenn sie horizontal waren, um das schliessliche Resultat zu erhalten.

Es ist noch zu bemerken, dass das erwähnte Werkchen von Gay-Lussac und dessen deutsche Bearbeitung von Liebig eine ausführliche Tafel enthalten, für alle Silbergehalte von 500 bis 1000, worin in der ersten Colonne die Gewichte stehen, welche man abzuwägen hat, damit die Probe genau 1 Grm. Silber enthalte, dann in zehn anderen Colonnen die schliesslichen Resultate, wenn bis zu zehn senkrechte oder horizontale Kreidestriche an einer Probe sich befunden. Die ersten haben die Ueberschrift „Kochsalz“, die zweiten „Salpetersaures Silber“.

#### Silbergewicht in Mark, Loth und Grän.

In Deutschland hat sich von alten Zeiten her ein eigenes Silbergewicht als Mark erhalten. Es beträgt ein halbes bürgerliches Pfund, und zerfällt demnach in 16 Lothe. Die Silbermark, welche den halben kölnischen Pfunde gleich kam, wurde von Preussen im Jahre 1816 als halbes Pfund angenommen, und dem preussischen Pfunde ein gesetzliches Gewicht von zwei Mark gegeben.

Man bezeichnet den Feinsilbergehalt einer Legirung mit der Anzahl Lothe von feinem Silber, welche in einer Mark oder 16 Loth Legirung enthalten sind; so heisst Silber 13löthig, welches 13 Loth reines Silber in der Mark hat. Die Löthigkeit ist also immer ein Bruch, dessen Nenner 16 ist, während nach dem Decimalsystem dieser Nenner zu 1000 angenommen wird. Beide Bezeichnungsweisen können leicht durch eine Tabelle in einander verwandelt werden. Eine solche Tabelle ist der deutschen Bearbeitung des Gay-Lussac'schen Werkes auf Seite 97 von Liebig zugegeben worden. Sie überträgt alle Gehalte von 500 bis 1000 Tausendtel Feingehalt für jedes halbe Tau-



sendtel in Lothe, Grän und Tausendtel von Grän. Im Silbergewicht wird nämlich das Loth in 18 Grän getheilt, während es im Medicinalgewicht 240 Gran enthält. Man verwechsle also nicht Grän und Gran; indem 1 Grän Silbergewicht  $\frac{240}{18} = 13\frac{1}{3}$  Gran Medicinalgewicht ist.

Das Grän ist also ein ziemlich grosses Gewichtsstück und würde ohne Unterabtheilungen desselben keine genügende Schärfe zu erreichen sein. Die Mark enthält 16mal 18 oder 288 Grän.

Der deutsche Silberarbeiter könnte nun seine Silberanalysen nach unserem System in Tausendtel von feinem Silber ausführen und die Berechnung mit der Tabelle auf Löthigkeit übertragen, und dies Verfahren wäre entschieden das beste. Sollte aber Jemand so hausbacken sein und direct nach Loth und Grän analysiren wollen, so müsste er eigens dazu vorgerichtete Gefässe und Messflüssigkeiten haben.

Oechsle in Pforzheim hat auch einen solchen Apparat angegeben und zum Verkauf angeboten. Als Probirmark nimmt er 32 Gran Medicinalgewicht, und die Salzlösung macht er so stark, dass 1600 Gran Medicinalgewicht 32 Gran reines Silber fällen, jede 100 Gran Salzwasser also 1 Loth Silber in der Mark anzeigen. 32 Grm. Feinsilber erfordern aber 17,32 Grm. reines Kochsalz. Es müssen also 17,32 Gran Kochsalz zu 1600 Gran Wasservolum gelöst werden.

In 9 Pfund oder 288 Loth sind die 1600 Gran 43,2 mal enthalten; man hat also 43,2 mal 17,32 oder  $748\frac{1}{5}$  Gran Medicinalgewicht oder 3 Loth  $28\frac{1}{5}$  Gran Kochsalz zum Volum von 9 Pfund Wasser zu lösen. Sodann hat man Pipetten von 400, 200 und 100 Gran nothwendig, und eine Bürette, worin 1000 Gran Wasservolum in 18 gleiche Theile oder Gräne eingetheilt sind.

Die ganzen Lothe giebt man nun mit den drei Pipetten zu der Lösung von 1 Probirmark oder 32 Gran Medicinalgewicht der Silberlegirung und vollendet die Analyse aus der in Gräne eingetheilten kleineren Bürette, welche mit Fass oder mit Quetschhahn versehen sein kann. Es verlohnt der Mühe nicht, einem so zwecklosen Verfahren noch mehr Vorschub zu leisten, da die Analyse nach dem Decimalsystem auf das Feinste ausgebildet ist und alle Apparate dazu zweckmässig vorbereitet zu haben sind.

#### Probeanalysen.

Von einem französischen Franc (1848) wurden dreimal 1,08 Grm. genau abgewogen, jede Probe in ein Glas gebracht und mit Salpetersäure übergossen. Nach der Lösung erhielt jede Flasche 89 CC. Zehnt-Kochsalzlösung. Alle drei Flaschen wurden in warmes Wasser gestellt, um das Klarwerden zu befördern und dann einzeln unter eine



feine Bürette gebracht, welche in Zehntel-CC. getheilt war, und welche Hundert-Kochsalzlösung erhielt. Zur Vollendung der Fällung wurden verbraucht:

- 1) 10,9 CC. Hundert-Kochsalzlösung,
- 2) 10,65 CC. „
- 3) 10,7 CC. „

Dies giebt die Gehalte:

- 1) 900,9 Tausendtel Silber,
- 2) 900,65 „
- 3) 900,7 „

Die französischen Silbermünzen haben einen gesetzlichen Titre von 900 Tausendtel, mit einer Toleranz oder Remedium von 3 Tausendtel aufwärts und abwärts. Ihr Gehalt kann also von 897 bis 903 Tausendtel stehen, ohne dass sie aufhören, gangbar zu sein.

Die Gay-Lussac'sche Silberbestimmungsmethode bei Münzen und Werksilber hat neben vielen Vorzügen dennoch einige kleine Unbequemlichkeiten. Dieselben bestehen wesentlich darin, dass zwischen je zwei Versuchen und Beobachtungen eine Zeit verstreichen muss, damit die Flüssigkeit sich wieder kläre, und dann, dass wenn man bei nicht genügender Klärung und beinahe vollendeter Fällung Kochsalzlösung einfließen lässt, man vollkommen ungewiss bleibt, ob eine Trübung entstanden ist oder nicht. Hat man den wirklichen Gehalt nicht ziemlich richtig angenommen, so müssen viele Schüttelungen und Abklärungen stattfinden, z. B. bei einem Schätzungsfehler von 1 Procent wenigstens 10. Dies macht diese Analyse, ungeachtet sie vom Erfinder so schön ausgebildet ist, zu einer ermüdenden. Es schien mir wünschenswerth, der Methode diese Mängel zu nehmen, und sie in eine mehr directe zu verwandeln, wozu sich natürlich die Anwendung des chromsauren Kalis von selbst anbot. Die desfallsigen Bemühungen waren wegen des Kupfergehaltes der Lösung lange vergeblich, bis endlich ein Weg gefunden wurde, diese Schwierigkeit zu umgehen. Das Verfahren ist darnach folgendes, indem die Analyse aus einer directen in eine Restanalyse verwandelt wurde.

Die Probe wird in gleicher Menge, wie früher, abgewogen, und in einer Kochflasche ohne Stopfen in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, indem man die Lösung durch Erwärmung unterstützt. Man lässt nun aus der Quetschhahnbürette Kochsalzlösung im Ueberschuss einfließen, was ganz leicht ist, da man keinen besonderen Sättigungspunkt abzupassen hat. Man kann dabei auf die Zehnerzahlen der Bürette gehen, oder eine Bürette anwenden, welche nur von 10 zu 10 CC., aber mit der grössten Genauigkeit, graduirt ist. Wäre z. B. der Silbergehalt zwischen 60 und 70 Procent, so lässt man bis auf 70 CC. Kochsalzlösung in einem Zuge ausfließen. Es kommt nun noch darauf an, den Ueber-



schuss der Kochsalzlösung genau zu bestimmen. Zu diesem Zwecke muss der Kupfergehalt der Lösung und die freie Säure entfernt werden. Man stellt die Kochflasche auf die Flamme der Weingeist- oder Gaslampe, im Grossen in ein Chlорcalcium- oder Chlорzinkbad, und erhitzt bis zum Kochen; jetzt wirft man Krystalle von reinem, mindestens chlорfreiē kohlen-sauren Natron hinein, lässt abrausen und kocht unter fernem Zusatz von kohlen-saurem Natron, bis das Kupferoxyd schwarz geworden ist. Diese Bedingung ist unerlässlich, indem das kohlen-saure Kupferoxyd etwas löslich ist, sich nicht absetzt und mit chrom-saurem Kali eine Färbung erzeugt. Der Niederschlag besteht aus Chlorsilber und Kupferoxyd. Das Chlorsilber wird durch Kochen mit kohlen-saurem Natron nicht im Geringsten zersetzt, während es durch Aetzkali und Kalkmilch allerdings in Silberoxyd verwandelt wird. Silberoxyd wird aber von Chlormetallen nicht in Chlorsilber verwandelt, während kohlen-saures (so wie phosphorsaures, arseniksaures, chromsaures) Silberoxyd augenblicklich von Chlormetallen in Chlorsilber verwandelt werden.

Die mit kohlen-saurem Natron gekochte Flüssigkeit enthält ausser dem gebildeten salpetersauren Natron noch das überschüssig zur Fällung angewandte Kochsalz und das überschüssig zugesetzte kohlen-saure Natron, ist also gerade in der rechten Mischung, um mit Silber und chrom-saurem Kali gemessen zu werden. Sie ist so vollständig kupferfrei, dass Schwefelammonium darin nicht die geringste Trübung oder Färbung veranlasst. Man giesst die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in einen engen Cylinder, der 150 CC. enthält und von 50 zu 50 CC. graduirt ist, also nur drei Striche enthält. Man füllt bis an die Marke mit destillirtem Wasser an, legt eine befettete Platte von vulcanisirtem Kautschuk auf, drückt diese mit dem Ballen der Hand fest und schüttelt stark um. Man lässt nun absetzen, was bei etwas geneigter Lage des Cylinders sehr bald geschieht, und zwar so vollständig, dass die überstehende Flüssigkeit wasserklar ist. Statt des Cylinders kann man sich auch einer Flasche bedienen, die bis in den Hals 150 bis 200 CC. hält. Wegen der Löslichkeit des chrom-sauren Silberoxydes in Wasser, und besonders in heissem Wasser, hat man eine überflüssige Verdünnung zu vermeiden und noch die Flüssigkeit bis auf mittlere Temperatur abkühlen zu lassen. Dies geschieht durch Einsetzen der Kochflasche, ehe man in den Cylinder eingefüllt hat, in kaltes Wasser.

Ueber der klar abgesetzten Flüssigkeit zieht man mit einer Pipette 50 CC. oben ab, lässt sie in ein Becherglas laufen, setzt zwei bis drei Tropfen chrom-saure Kalilösung zu, und bringt dieses unter eine sehr fein getheilte Bürette, welche unmittelbar Zehntel-CC. zeigt, mit Zehent-Silberlösung gefüllt ist, und erzeugt nun vorsichtig die rothe Färbung des chrom-sauren Silberoxyds. Dann lässt man aus einer ebenso fein getheilten Bürette die gleichwerthige Kochsalzlösung eintröpfeln, so lange als man die Stelle des einfallenden Tropfens durch eine hellere Nuance zu unterscheiden vermag.



Es wird dadurch der zur Hervorbringung der rothen Färbung nöthige Ueberschuss der Silberlösung eliminirt; auch ist das Anzeichen sicher, denn die rothe Färbung entsteht beim Silberzusatz örtlich, auch wenn noch Chlormetall in der Flüssigkeit vorhanden ist, eine Entfärbung durch Kochsalzlösung kann aber nicht mehr stattfinden, wenn kein chromsaures Silberoxyd mehr in Niederschlag vertheilt ist.

Man hat nun die erste Menge Kochsalz und die zuletzt gebrauchte; beide addirt man und zieht davon die dazwischen gebrauchte Silberlösung ab. Der Rest giebt den Silbergehalt in Procenten oder Tausendtheilen ohne Weiteres an.

Es ist zweckmässig, sehr wenig chromsaures Kali zu dieser Probe hinzuzufügen. Dadurch wird zwar anfänglich die Erscheinung weniger grell, indem an der Einfallsstelle sich gar kein rother Flecken zeigt. Allein so lange dies stattfindet, kann man auch ruhig Silberlösung nachfliessen lassen. Gegen Ende aber ist die Erscheinung viel deutlicher, weil nun keine gelbe Farbe des chromsauren Kalis sichtbar ist, die rothe Farbe des chromsauren Silberoxyds also um so hervorstechender auftritt. Ebenso ist die Entfärbung durch Kochsalzlösung viel deutlicher, weil das reine Chlorsilber fast weiss erscheint.

Das mit dem Chlorsilber gefällte Kupferoxyd ist vollkommen frei von Chlor. Es wurde mehrmals dieser Niederschlag mit destillirtem Wasser gewaschen, dann in reiner Salpetersäure gelöst und filtrirt. Das Filtrat gab mit Silberlösung nicht die mindeste Trübung.

Man sammelt diese Niederschläge in einem Topfe, löst das Kupferoxyd in Schwefelsäure oder Salzsäure und gewinnt das Chlorsilber wieder zur Herstellung von Silber.

Wenn man aus einem 300 CC. fassenden Glase 100 CC. herausnimmt und diese als den dritten Theil der Flüssigkeit betrachtet, so ist dies ganz richtig, wenn die Flüssigkeit keinen festen Körper enthält. In unserm Falle aber, wo wir das Filtriren durch Absetzenlassen ersetzt haben, ist dies nicht absolut richtig, indem wir 100 CC. klar herausziehen und den Bodensatz für eine ganz gleiche Flüssigkeit in Berechnung ziehen. Wir wollen nun untersuchen, wie gross der Fehler ist, den wir auf diesem Wege machen. Wir nehmen an, die Silberprobe wiege 1 Grm. und enthalte 0,9 Grm. Silber und 0,1 Grm. Kupfer, wie dies z. B. bei den französischen Francs und Vereinsdoppelthalern der Fall ist.

0,9 Grm. Silber geben 1,195 Grm. Chlorsilber; das specif. Gewicht des Chlorsilbers ist 5,548, folglich nehmen 1,195 Grm. Chlorsilber einen Raum von  $\frac{1,195}{5,548}$  oder 0,21 CC. ein.

0,1 Grm. Kupfer giebt 0,125 Grm. Kupferoxyd; das specifische Gewicht des Kupferoxydes ist 6,43; 0,125 Grm. Kupferoxyd nehmen also einen Raum von  $\frac{0,125}{6,43} = 0,019$  CC. ein. Beide Niederschläge zusammen nehmen also einen Raum von 0,229 CC. ein. Statt 300 CC.



Flüssigkeit haben wir also eigentlich nur 299,771 CC., und davon ist der dritte Theil 99,923. So viel hätten wir herauspipettiren müssen; wir haben aber 100 CC. herausgenommen, also 0,077 CC. zu viel. Man sieht, dass dies eine verschwindend kleine Grösse ist, die allerdings durch den Gang der Analyse dreimal genommen wird. Wollte man sich von diesem Fehler ganz frei machen, so müsste man von dem Niederschlag in das 300 CC. Glas abfiltriren und dasselbe dann anfüllen, oder die ganze Menge in ein beliebiges Glas filtriren, mit möglichst wenig destillirtem Wasser aussüssen, und dann das Ganze mit Silberlösung abmessen. Zur Probe wurden 3 mal 1,08 Gran von einem englischen Schilling abgewogen, in Salpetersäure gelöst, jedes Glas mit 100 CC. Zehent-Kochsalzlösung versetzt, dann mit kohlensaurem Natron kochend gefällt. Die erste Portion wurde ohne Filtration zu 150 CC. verdünnt und 50 CC. davon herausgenommen und mit Zehent-Silberlösung gemessen. Es wurden jedesmal 2,8 CC. davon gebraucht, im Ganzen also 8,4 CC. Zehent-Silberlösung. Diese von 100 abgezogen, geben 91,6 Procent = 916 Tausendtel Silber.

Die zweite Portion wurde ganz filtrirt, und dabei 8,4 CC. Silberlösung im Ganzen verbraucht. Das macht ebenfalls 916 Tausendtel Silber. Die dritte Portion wurde ebenfalls ganz filtrirt und gebrauchte 8,25 CC. Silberlösung. Das giebt 917,5 Tausendtel.

Sechstes Capitel.

Ammoniak, Kali, Natron, kohlensaures Ammoniak, kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaurer Kalk, kohlensaurer Baryt, Kohlensäure, Stickstoff etc., sämmtlich durch Silber zu bestimmen.

1 CC. Zehent-Silberlösung =  $\frac{1}{10000}$  Atom jedes der obengenannten Körper.

Die Leichtigkeit und Schärfe, mit welcher das Chlor unter Zuziehung des chromsauren Kalis bestimmt werden kann, erlaubt davon eine ausgedehnte Anwendung zu machen. Alle Verbindungen, welche in neutrale Chlorverbindungen verwandelt werden können, lassen sich auf diesem Wege mit grosser Schärfe analysiren. Indem man in einer neutralen Chlorverbindung das Chlor selbst bestimmt, hat man auch die Basis mit gleicher Schärfe bestimmt. Die Verwandlung der Oxyde und kohlensauren Salze in eine neutrale Chlorverbindung ist eine leichte und sichere Arbeit.



1) Reines Ammoniak wird mit Salzsäure schwach übersättigt, in einer Porzellanschale ohne zu kochen zur Trockne eingedampft, und bei etwa 200° C. unter Umrühren mit einem Pistill vollständig ausgetrocknet. Man setzt chromsaures Kali zu und bestimmt den Chlorgehalt durch Zehent-Silberlösung. Aus Ammoniakverbindungen wird es durch Destillation getrennt, in Salzsäure verdichtet und wie oben behandelt.

2) Stickstoffbestimmung. Man leitet das durch Einwirkung von Natron-Kalk auf stickstoffhaltige organische Körper entwickelte Ammoniak in verdünnte Salzsäure und verfährt wie bei Nr. 1. Diese Bestimmung ist ungleich schärfer als die alkalimetrische, welche gerade bei Ammoniak am wenigsten gut ist.

3) Kohlensaures Kali und Natron werden, wenn sie Chlor enthalten, erst allein mit chromsaurem Kali versetzt, und das Chlor bestimmt; dann werden sie mit Salzsäure, unter Vermeidung einer jeden Verspritzung durch Auflegen concaver Glasschalen, übersättigt, zur Trockne gebracht und in offener Schale ohne zu kochen eingedampft und getrocknet; dann das Chlor bestimmt.

4) Kochsalz und kohlensaures Natron in Mineralwässern können nach Nr. 3 zusammen bestimmt werden. Erst bestimmt man in dem eingedampften Mineralwasser das Chlor allein, dann nach Verwandlung des kohlensauren Natrons in Chlornatrium das Chlor von beiden. Durch Abzug erhält man das Chlor, welches dem kohlensauren Natron entspricht. Die CC. Zehent-Silberlösung mit 0,0053 multiplicirt, geben das kohlensaure Natron in Grammen.

#### 5) Kohlensaures Ammoniak.

a. Das Ammoniak. Wie in Nr. 1 durch Verwandlung in Chlorammonium.

b. Die Kohlensäure. Man fällt mit Chlorbaryum und Ammoniak, wodurch man die Kohlensäure als neutralen kohlensauren Baryt erhält. Dieser wird mit heissem Wasser ausgewaschen, auf dem Filtrum mit einem Uhrglase bedeckt, mit reiner Salzsäure übergossen und in eine Porzellanschale einlaufen gelassen und nachgespült. Die salzsaure Barytlösung wird zur Trockne gebracht, in Wasser gelöst und mit neutralem chromsaurem Kali vollkommen gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit schwach gelblich erscheint. Im Filtrat ist alles Chlor mit etwas chromsaurem Kali enthalten. Man bestimmt das Chlor durch Silberlösung.

6) Kohlensäure. Man leitet die entwickelte Kohlensäure in Chlorbaryum-Ammoniak oder Baryt-Kali, kocht das Gemenge, scheidet den kohlensauren Baryt ab, und bestimmt seinen Barytgehalt wie in Nr. 5 b, indem man in Chlorbaryum verwandelt, mit chromsaurem Kali fällt, filtrirt, auswäscht und im Filtrat das Chlor bestimmt.

#### 7) Freie und gebundene Kohlensäure der Mineralwässer.

a. Man fällt eine Pipette voll Mineralwasser, 150 bis 200 CC., mit Chlorbaryum-Ammoniak oder Baryt-Kali, kocht und bestimmt den ge-



fällten kohlen-sauren Baryt wie in Nr. 5 b. Man erhält den ganzen Gehalt an Kohlensäure.

b. Man dampft dieselbe Menge des Mineralwassers zur Trockne ein, fällt mit Chlorbaryum allein, und bestimmt den gefällten kohlen-sauren Baryt wie in Nr. 5 b. Man erhält die gebundene Kohlensäure.

8) Kohlensaurer Kalk, Baryt und Strontian. Man löst in reiner Salzsäure auf, verdampft zur Trockne, löst, fällt vollständig mit chromsaurem Kali und einem kleinen Ueberschuss, filtrirt und bestimmt den Chlorgehalt im Filtrat.

9) Pflanzensaure Alkalien und Erden werden durch Glühen zerstört, die Kohle mit Salzsäure heiss behandelt, filtrirt, das Filtrat eingedampft und das Chlor in bekannter Weise bestimmt.

10) Chlorsaures Kali. Wenn es ein Chlormetall enthält, so kann dies allein vorher bestimmt werden. In jedem Falle werden die chlorsauren Salze durch Glühen in Chlormetalle verwandelt und dann das Chlor bestimmt. Wenn das Salz kein Chlor als Chlormetall, und keine oxydirende Chlorsauerstoff-Verbindung, durch Jodkalium und Stärke zu finden, enthielte, so könnte das Chlor nur als Chlorsäure oder Ueberchlorsäure vorhanden gewesen sein. Beide lassen sich durch anderweitige Reactionen unterscheiden, namentlich sind die überchlorsauren dadurch ausgezeichnet, dass sie mit Schwefelsäure oder Salzsäure keine gelbe Färbung hervorbringen.

11) Brom und Jod in Verbindung, bromsaure und jodsaure Salze.

Brom und Jodmetalle werden unter denselben Erscheinungen wie Chlormetalle zersetzt. Wegen der gelben Farbe des Jodsilbers ist hier die Erscheinung etwas weniger deutlich.

Brom- und Jodmetalle mit Salzsäure zur Trockenheit abgedampft, geben Chlormetalle mit einem äquivalenten Chlorgehalt, der sich leicht bestimmen lässt.

Bromsaure und jodsaure Salze geglüht, geben Brom- und Jodmetalle. Bromsaure und jodsaure Salze mit starker Salzsäure zur Trockenheit gebracht, geben Chlormetalle von äquivalentem Chlorgehalt.

12) Salpetersaure Salze, neutral und chlorfrei, mit starker Salzsäure zur Trockne eingedampft, geben Chlormetalle, deren Chlorgehalt bestimmt wird.

13) Alkaligehalt in Mineralien. Man schliesst das Pulver des Minerals mit irgend einem alkalifreien Stoffe auf, z. B. den von Smith angegebenen Gemengen auf 1 Thl. Mineralpulver, 1 Thl. Flussspath, 4 bis 5 Thle. gefälltem kohlen-sauren Kalk; oder: 5 bis 6 Thle. kohlen-saurem Kalk und  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Thle. Salmiak; oder 3 bis 4 Thle. kohlen-saurem Baryt und 2 Thle. Chlorbarium.

Die Zusätze des Flusspaths, Salmiaks und Chlorbariums dienen nur dazu, die Gemenge schmelzbarer zu machen. Die geschmolzenen



Massen werden mit verdünnter Salzsäure erwärmt und zur Trockne gebracht, in Wasser aufgenommen und ein etwaiger Gehalt an Bittererde durch Barytwasser gefällt, vollständig aufgelöst und filtrirt, um den Bittererde-Niederschlag zu entfernen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt zur Trockne abgedampft und durch Glühen in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel der Salmiak verflüchtigt. Man bestimmt nun das Gewicht des ganzen Restes von Chlormetall mit dem Tiegel oder nach vorher genommener Tara des Tiegels. Man löst in Wasser auf, setzt etwas chromsaures Kali und kohlensaures Natron zu und bestimmt das Chlor durch Silberlösung. Man hat nun zwei That- sachen, nämlich 1) das ganze Gewicht der Chlorverbindung, welche Chlorkalium oder Chlornatrium sein kann, oder ein Gemenge von bei- den, und 2) den Chlorgehalt derselben. Aus beiden lässt sich auf in- directem Wege der Gehalt an Kali und Natron berechnen.

Beide Angaben werden direct in Grammen erhalten. Es sei das Gewicht der beiden Chlormetalle =  $S$  (Summe); das Gewicht des Chlors =  $C$  (Chlor) und die unbekanntenen Grössen

$$\text{Chlorkalium} = x$$

$$\text{Chlornatrium} = y$$

So ist I.

$$x + y = S.$$

Das Chlorkalium enthält nach seiner Formel:

$$\frac{35,46}{74,57} \text{ seines Gewichtes Chlor,}$$

und dieser Bruch giebt ausgerechnet 0,47552; das Chlornatrium enthält nach seiner Formel  $\frac{35,46}{58,46}$  oder 0,60657 seines Gewichtes Chlor.

$x$  Chlorkalium enthalten also  $x \cdot 0,47552$  Chlor, und

$y$  Chlornatrium enthalten  $y \cdot 0,60657$  Chlor.

Beide Chlorgehalte sind aber gefunden und =  $C$ , es ist also

$$\text{II.} \quad x \cdot 0,47552 + y \cdot 0,60657 = C.$$

Setzen wir  $y$  aus der Gleichung I mit  $S - x$  in die Gleichung II, so ist

$$x \cdot 0,47522 + (S - x) 0,60657 = C, \text{ woraus}$$

$$x \cdot 0,47552 + S \cdot 0,60657 - x \cdot 0,60657 = C; \text{ ferner}$$

$$S \cdot 0,60657 - C = x (0,60657 - 0,47552)$$

$$x = \frac{S \cdot 0,60657 - C}{0,13105} = \text{Chlorkalium.}$$

Das Chlornatrium erhält man, wenn man von der Summe  $S$  das Chlorkalium abzieht. Da aber in den Mineralien kein Chlorkalium, sondern Kali enthalten ist, so muss dieses berechnet werden; und zwar ist

$$\text{Chlorkalium} \times 0,6317 = \text{Kali, und}$$

$$\text{Chlornatrium} \times 0,5303 = \text{Natron.}$$



Um die vorstehend beschriebenen Methoden durch den Versuch zu prüfen, wurden, statt vieler, die folgenden Analysen vorgenommen.

Von chemisch reinem, frisch getrocknetem kohlensauren Natron wurden 0,5 Gramme möglichst genau abgewogen und in ein Porzellanpfännchen gebracht; dasselbe mit destillirtem Wasser übergossen und reine Salzsäure zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Während des Zugießens der Salzsäure war das Pfännchen mit einem grossen Uhrglase bedeckt. Dieses wurde abgespritzt und das offene Pfännchen in einen heissen Raum gebracht, der vorzugsweise von oben erwärmt wurde. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit zu einem weissen Salze ausgetrocknet. Dasselbe wurde in destillirtem Wasser gelöst und zeigte sich dabei ganz neutral. Die Flüssigkeit wurde in ein 300 CC. Glas gespült, und zu 300 CC. verdünnt. Hiervon wurden 100 CC. mit der Pipette herausgenommen, mit chromsaurem Kali versetzt und dann mit Zehent-Silberlösung abgemessen. Es wurden gebraucht zur Erscheinung der röthlichen Farbe des chromsauren Silberoxydes

1) 31,5 CC.

2) 31,5 „

für die 300 CC. also 94,5 CC. Zehent-Silberlösung. Multipliciren wir diese Zahl mit 0,0053, so erhalten wir 0,50085 Grm. kohlensaures Natron statt 0,500 Grm.

Es enthält aber dieselbe Analyse gleichzeitig eine Bestimmung von

- 1) Kohlensäure,
- 2) Natron,
- 3) Chlor,
- 4) Chlornatrium,
- 5) kohlensaurem Natron,

und zwar Nr. 1 und 2, insofern das kohlensaure Natron als Bestandtheile Kohlensäure und Natron enthält, Nr. 3 insofern Chlor entsprechend dem Natrongehalt gebunden wurde und Nr. 4, insofern aus kohlensaurem Natron ein Aequivalent Kochsalz entstand. Berechnen wir nun diese vier Körper ihrem Atomgewichte nach auf 0,5 Grm. reines kohlensaures Natron, so haben wir:

	nach der Formel berechnet	durch die Analyse gefunden
Kohlensäure . . .	0,20755 Grm.	0,20790 Grm.
Natron . . . . .	0,29245 „	0,29295 „
Chlor . . . . .	0,3345 „	0,3350 „
Chlornatrium . . .	0,5515 „	0,5524 „

Auch könnte man die Kohlensäure als durch Verbrennung von Kohlenstoff entstanden ansehen, und es wäre alsdann

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff . . .	0,0566 Grm.	0,0567 Grm.

und es würde sich der Gedanke anbieten, in der Verbrennungsanalyse der organischen Stoffe die Kohlensäure zu binden, und nach Verwand-



lung der kohlensauren Verbindung in die entsprechende Chlorverbindung das Chlor zu bestimmen.

1 Grm. trockener kohlensaurer Baryt wurde in Salzsäure gelöst und zur Trockne gebracht, dann gelöst, mit reinem kohlensauren Natron gefällt, etwas chromsaures Kali zugesetzt und in eine 300 CC. Flasche filtrirt und gut ausgewaschen. Es wurden 100 CC. herausgesogen und mit Silberlösung gemessen. Es wurden gebraucht 34 CC., also im Ganzen 102 CC.; diese mit 0,009859 multiplicirt geben **1,005618** Grm. kohlensauren Baryt. Als Kohlensäurebestimmung betrachtet, haben wir in 1 Grm. kohlensaurem Baryt:

	berechnet	gefunden
Kohlensäure . .	0,2231 Grm.	0,2244 Grm.

Hierdurch wäre die Anwendbarkeit der Methode und die Genauigkeit ihrer Resultate zur Genüge bewiesen. Die einzelnen Fälle, wo sie die ausgezeichnetsten Dienste leistet, sind sehr viele und ich behalte mir vor, durch spätere Untersuchungen diesen Gegenstand zu vervollständigen.

#### Siebentes Capitel.

### Quecksilberoxydul.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kochsalzlösg. = 1 P. Substanz.	1 CC. Kochsalzlösung ist gleich
121) Quecksilberoxydul	Hg <sub>2</sub> O	208,1	2,081 Grm.	0,02081 Grm.

Lösliche Quecksilberoxydulsalze werden durch eine Lösung von Chlornatrium zersetzt, indem sich Quecksilberchlorür als ein weisser unlöslicher Niederschlag ausscheidet. Da aber der Niederschlag sich nicht ballt, wie das Chlorsilber, so kann man das Ende der Operation nicht dadurch beurtheilen, dass sich kein Niederschlag mehr bildet. Man muss deshalb mit einem Ueberschuss von titrirter Kochsalzlösung fällen, filtriren und den Ueberschuss des Kochsalzes durch eine titrirte Silberlösung unter vorherigem Zusatz von neutralem chromsauren Kali bestimmen. Es ist demnach die ganze Operation eine Restanalyse mit Chlorbestimmung.

Das Quecksilberoxydulsalz, meistens salpetersaures, wird in Lösung



gebracht, zu welchem Zwecke man bei neutralen Salzen etwas reine Salpetersäure hinzufügen muss. Man bringt die klare Lösung unter die Kochsalzbürette und lässt bis zu einem Ueberschuss Kochsalz hinzu. Um dies zu erkennen, lässt man kurze Zeit absetzen und dann einige Tropfen Kochsalzlösung am Glase selbst herablaufen. Man kann leicht sehen, dass der Punkt der Fällung überschritten ist, aber nicht den Moment erkennen, worin er überschritten worden ist. Man filtrirt vom Quecksilberchlorür ab, und wäscht vollständig aus, wobei man jedesmal vollkommen ablaufen lässt, um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu vermehren. Das Filtrat ist nun von der zugesetzten Salpetersäure sauer. Man fügt neutrales chromsaures Kali hinzu, wodurch sogleich die rothe Farbe des sauren Salzes erzeugt wird. Man giebt tropfenweise eine Lösung von chlorfreiem kohlen-sauren Natron hinzu, bis die Farbe ins Canariengelbe übergeht. Die Flüssigkeit wird unter die Silberbürette gebracht und einige Tropfen daraus hinzugelassen. Entsteht ein blutrother Fleck, so ist die Mischung neutral oder schwach alkalisch. Die Färbung durch die ersten Tropfen der Silberlösung muss aber auch wieder verschwinden, weil man sonst nicht sicher ist, einen Ueberschuss von Kochsalz angewendet zu haben. Bildet sich kein rother Fleck, so ist die Flüssigkeit noch sauer, und man hat noch etwas kohlen-saures Natron hinzuzufügen. Es wird jetzt Silberlösung hinzugelassen, bis die rothe Farbe des chromsauren Silberoxydes nicht mehr verschwindet. Man zieht die verbrauchten CC. Silberlösung von den zur Fällung angewendeten CC. Kochsalzlösung ab, und berechnet den Rest auf Quecksilberoxydul.

Zur Prüfung der Methode wurde von einem spiessig krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxydul 0,5 Grm. abgewogen, in destillirtem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und mit Zehent-Kochsalzlösung gefällt. Als davon 20 CC. zugegeben waren, erschien in der überstehenden Flüssigkeit keine Trübung mehr. Es wurde filtrirt, das Filtrat mit chromsaurem Kali versetzt und mit chlorfreiem kohlen-sauren Natron schwach übersättigt, dann mit Zehent-Silberlösung die Reactionserscheinung hervorgebracht. Es wurde genau 1 CC. davon verbraucht. Es sind also 19 CC. Kochsalzlösung gefällt worden. 19mal 0,02081 giebt 0,39539 Grm. Quecksilberoxydul = 79,078 Proc.

Zur Controlirung des Quecksilbergehaltes wurde 1 Grm. desselben Salzes in einem vorher tarirten Porzellantiegel mit der Weingeistflamme erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten. Der Tiegel wurde mit einem kleinen Uhrglase bedeckt gehalten. Man erkennt den Punkt der vollständigen Zersetzung sehr scharf, wenn auf dem anfänglich gelb gewordenen Salze in der Mitte die letzte Spur gelb verschwindet, und der schwarzen Farbe des erhitzten Quecksilberoxydes Platz macht. Es ist dies die einfachste Bestimmungsmethode und zugleich auch jene, deren sich Marignac bei Untersuchung dieser Salze (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 72, S. 61) bedient hat. Es legt sich ein



ganz schwacher Anflug von Quecksilbersalz an das Uhrglas, welcher nach vorherigem Erhitzen, Tariren und Abwischen zu 0,002 Grm. Quecksilberoxyd bestimmt wurde. Das übrig gebliebene Quecksilberoxyd wog 0,822 Grm. = 82,2 Proc.

Berechnet man die 79,078 Proc. Quecksilberoxydul nach dem Verhältniss 208 : 216 auf Oxyd, so erhält man 82,1 Proc. Quecksilberoxyd, also mit obiger Analyse sehr genau stimmend.

Von einem anderen salpetersauren Quecksilberoxydul, welches in festen Krystallen angeschossen war, wurde 1 Grm. nach der Methode auf Quecksilberoxydul bestimmt, und ebensoviel durch Erhitzen auf Oxyd behandelt. Letzteres hinterliess in zwei Proben

1) 0,737,

2) 0,738 Grm. Quecksilberoxyd.

Das gelöste Gramm erhielt 36,8 CC. Kochsalzlösung, und dagegen 2,6 CC. Silberlösung. Es sind also 34,2 CC. Kochsalzlösung das Maass des Quecksilberoxyduls. Diese berechnen sich auf 0,7117 Grm. = 71,17 Proc. Quecksilberoxydul. Und diese zu Oxyd berechnet geben 73,9 Grm. Quecksilberoxyd, welches ebenfalls genau mit dem Erhitzungsversuch übereinstimmt.

Bei dieser Gelegenheit mögen einige andere Versuche, das Quecksilberoxydul maassanalytisch zu bestimmen, erwähnt werden. Durch Fällung mit Salzsäure kann man das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür von allen Oxyden der Metalle trennen, ausser von Silber, welches bei diesen Versuchen nicht stört, da das Chlorsilber in wässriger Lösung durch diejenigen Körper nicht zersetzt wird, welche als Oxydationsmittel hier angewendet werden können. Wenn es gelänge, das Quecksilberchlorür in Chlorid zu verwandeln, so würde dies einer Oxydation des Oxyduls in Oxyd ganz gleich stehen.

Fällt man das Quecksilberoxydul als Chlorür und wäscht dieses aus, oder trennt man die Flüssigkeit durch mehrmaliges Abgiessen, so lassen sich die Oxydationsmittel bei dem mit Salzsäure versetzten Chlorür anwenden.

Chamäleon wird anfangs ziemlich rasch entfärbt, und die Erscheinung ist ganz deutlich. Die Flüssigkeit wird immer klarer wegen Bildung von gelöstem Quecksilberchlorid. Gegen Ende der Operation, wo das meiste Chlorür schon verschwunden ist, bestehen Trübung und rosenrothe Färbung des Chamäleons gleichzeitig, offenbar weil ein unlöslicher Körper, wie das Quecksilberchlorür, nur allmählig auf das Chamäleon wirken kann. Das Abwarten der Wirkung ist misslich wegen der freiwilligen Entfärbung, die verdünntes Chamäleon immer erleidet. Obgleich wir hier zwei Erscheinungen haben, welche das Ende der Operation anzeigen sollen, nämlich das Verschwinden der Trübung und die rothe Farbe, so bleibt dennoch eine kleine Unsicherheit in der Beurtheilung zurück. Gleichwohl ist Chamäleon noch das beste Bestimmungsmittel von den noch zu erwähnenden.



Jodlösung wird anfänglich von dem mit Salzsäure versetzten Quecksilberchlorür rasch entfärbt. Sogar wenn man Stärke zugesetzt hat, geht die blaue Farbe der Jodstärke in weiss über. Gegen Ende bildet sich Quecksilberjodid, welches mit rother Farbe auftritt.

Das Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke durch Umschütteln geht gegen Ende zu langsam vor sich, um als Anzeige brauchbar zu sein. Das Auftreten von Quecksilberjodid als Pulver macht das Beobachten des Verschwindens des Niederschlages unmöglich. Setzt man Jodkalium zu, so löst sich zwar das Quecksilberjodid auf, allein es setzt sich dann auch der Rest des Chlorürs in gelbes Quecksilberjodür um. Die Enderscheinung ist ganz unbefriedigend.

Und endlich chloresaures Kali lässt weit früher den Geruch der Chlorochlorsäure (Euchlorin) wahrnehmen, ehe der Niederschlag verschwunden ist, ja er vermindert sich gar nicht sichtbar. Es ist deshalb dieses Oxydationsmittel durchaus nicht zu gebrauchen. Es kann demnach das Quecksilberoxydul bis jetzt noch nicht durch eine Oxydationsanalyse bestimmt werden.

---

Achstes Capitel.

## Quecksilberoxyd.

### a) Mit Kochsalzlösung.

Die Bestimmung des Quecksilberoxyds durch eine titrirte Kochsalzlösung ist ebenfalls von Liebig angegeben worden.

Wenn man möglichst neutrale Lösungen von Quecksilberoxyd mit phosphorsaurem Natron versetzt, so entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der beim Stehen in der Flüssigkeit rasch krystallinisch wird. Sublimatlösung hingegen lässt sich mit den phosphorsauren Alkalien mischen, ohne dass eine solche Trübung entsteht.

Fügt man zu der Mischung der erstgenannten Salze, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzlösung hinzu, so setzt sich das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxyd mit dem Chlornatrium in Sublimat und phosphorsaures Natron um, der entstandene Niederschlag verschwindet und die Flüssigkeit wird klar und hell. Es gründet sich hierauf das Verfahren von Liebig, das Quecksilberoxyd in der salpetersauren Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Atom Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung 1 Atom Chlornatrium, und wenn man die Menge des zugesetzten Chlornatriums kennt, so weiss man damit den Gehalt der Lösung an Quecksilberoxyd. Die zu untersuchende Lösung darf natürlich kein Chlor, Brom oder Jod



enthalten; es würde sonst eine dem Gehalte an diesen Salzbildern entsprechende Menge Quecksilber nicht bestimmt werden; ferner darf sie weder freie Säure, welche die Entstehung des Niederschlags verhindern würde, noch fremde Metalle enthalten, deren phosphorsaure Verbindungen sich mit Chlornatrium nicht umsetzen, da diese die Erscheinung des Klarwerdens nicht zulassen würden.

Das phosphorsaure Natron ist nur der Indicator, und es liessen sich auch hier die ganz gleich wirkenden Stoffe, Harnstoff und Kaliumeisencyanid, anwenden. Von diesen ist die Harnstoffverbindung gegen freie Säure noch empfindlicher als das phosphorsaure Natron, und mit dem Kaliumeisencyanid klärt sich die Flüssigkeit häufig gar nicht mehr auf, wegen der unvermeidlichen Spuren fremder Metalle. Gegen freie Säure ist jedoch der Quecksilbereisencyanür-Niederschlag ganz unempfindlich. Wendet man Kochsalzlösung gegen eine gleiche Menge salpetersaure Quecksilberoxydlösung an, so erhält man ganz verschiedene Zahlen, je nachdem man den einen oder den anderen Stoff als Indicator anwendet.

10 CC. einer möglichst neutralen Quecksilberoxydlösung gebrauchten zur Aufhellung

mit phosphorsaurem Natron . . . . .	10,5 CC. Zehent-Kochsalzlösung,
mit Harnstoff . . . . .	6 bis 6,3 CC. „
mit Kaliumeisencyanid . . . . .	9,6 CC. „

Bei mehrfach wiederholten Versuchen gaben phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid am meisten übereinstimmende Resultate, während der Harnstoff weit hinter ihnen zurückblieb. Je saurer die Flüssigkeit ist, desto eher verschwindet der Niederschlag mit Harnstoff, und es gehört nicht viel dazu, dass er von vornherein gar nicht entsteht. Es tritt demnach der Harnstoff bei dieser Analyse ganz aus der Concurrenz. Phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid geben bei sehr neutralen Lösungen fast gleiche Zahlen. Da aber das phosphorsaure Quecksilberoxyd in Säuren löslich, da es ferner durch Veränderung seines Aggregatzustandes, indem es krystallinisch wird, fast unlöslich in Kochsalz wird, so muss es gegen Kaliumeisencyanid zurücktreten.

Der Versuch kann nun auch mit diesem Stoffe nicht in der Art angestellt werden, dass man den Niederschlag aus der zu untersuchenden Quecksilberoxydlösung und dem Kaliumeisencyanid durch Kochsalzlösung zum Verschwinden bringen will, sondern man muss, wie bei der Chlorbestimmung, die Quecksilberoxydlösung aus der Bürette in die Kochsalzlösung laufen lassen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Es ist nämlich ungleich schwieriger, zu beobachten, ob ein vorhandener Niederschlag schwächer wird, als ob in einer klaren Flüssigkeit ein Niederschlag entsteht. Da die Quecksilberlösung sehr leicht kleine Spuren fremder Metalle enthält, welche einen in Kochsalzlösung unlöslichen Niederschlag mit Kaliumeisencyanid geben, so kann man im ersten Falle, wenn durch ferneren Zusatz von Kochsalz der Niederschlag



nicht merklich abgenommen hat, nicht wissen, ob man schon an der Grenze ist, wo der Quecksilberniederschlag gelöst ist, und nur der der fremden Metalle mehr schwebt, da in diesem Falle jeder fernere Zusatz von Kochsalzlösung unwirksam ist; während man bei Zusatz von Quecksilberoxydlösung zur Kochsalzlösung eine sichtbare Vermehrung des Niederschlages bemerkt, wenn diese Grenze überschritten ist. Es hat deshalb auch schon Liebig bemerkt, dass eine leichte Trübung nicht zu achten und nur dann das Ende der Operation angezeigt sei, wenn jeder fernere Zusatz von Quecksilberoxydlösung eine Vermehrung des Niederschlages bewirkt.

Dass freie Säure auf den Versuch keinen Einfluss hat, ist offenbar ein grosser Vorzug.

Man hat demnach bei der Messung des Quecksilberoxyds in der folgenden Art zu verfahren. Man lasse 10 oder 20 CC. Zehent-Kochsalzlösung in ein sehr klar gereinigtes Glas mit flachem und weitem Boden, setze dieses auf schwarzes Papier, füge einige kleine Krystalle Kaliumeisencyanid hinzu, welche sich sogleich lösen, und lasse nun die Quecksilberchloridlösung hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, sondern sich durch jeden Tropfen der Quecksilberlösung sichtbar vermehrt.

Die zu prüfende Lösung kann sauer sein, ohne dass das Resultat sich ändert. Um Genauigkeit zu erreichen, darf sie nicht concentrirt sein. Man verdünne sie deshalb in einem bestimmten Verhältniss, am besten aufs zehnfache Volumen, indem man mit einer Pipette 10 CC. der ursprünglichen Lösung abfasst, dieselbe in ein 100 CC. Glas hineinlässt und nun bis zur Marke verdünnt.

Die zur Erzeugung eines sichtbaren Niederschlages nöthige Menge Quecksilberlösung enthält immer dieselbe Menge Quecksilberoxyd, nämlich ebensoviele Zehntausendtel Atome, als man CC. Kochsalzlösung angewendet hat. Da man die Flüssigkeit zehnfach verdünnt hat, so hat man die gefundene Menge Quecksilberoxyd zehnfach zu nehmen, um diejenige Menge zu erhalten, welche in den ausgezogenen 10 CC. enthalten war.

Die bei verschiedenen Mengen Kochsalzlösung erhaltenen Zahlen sind gut proportional. Es wurden folgende Versuchsreihen gefunden.

Kochsalzlösung.	Quecksilberoxyd- lösung.	Differenz.
10 CC.	= 10,2 CC.	10,2 CC.
20 "	= 19,8 "	9,6 "
30 "	= 29,3 "	9,5 "
40 "	= 39,1 "	9,8 "
50 "	= 48,8 "	9,7 "
60 "	= 58,5 "	9,7 "



Es kam nun auch darauf an, nachzuweisen, dass die aus der bekannten Zersetzungsart nach gleichen Atomen berechneten Mengen Quecksilberoxyd die richtigen wären. Wenn dies der Fall ist, so müsste eine Zehent-Quecksilberlösung sich mit der Zehent-Kochsalzlösung gerade auf zersetzen. Es wurde demnach ein reines Quecksilberoxyd durch Erhitzen von dreimal umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul hergestellt. Die kleinen Spuren fremder Metalle mussten durch die dreimalige Erzeugung einer Mutterlauge entfernt sein. Das Atomgewicht des Quecksilberoxyds ist 108,05; es mussten also 10,805 Grm. Quecksilberoxyd zum Litre gelöst werden. Dies wurde genau ausgeführt. Mit dieser Flüssigkeit wurden folgende Versuchsreihen erhalten:

Zehent-Kochsalz- lösung.	Zehent-Quecksilber- oxydlösung.
10 CC. =	10,6 CC.
20 „ =	20,8 „
30 „ =	31 „
40 „ =	41,2 „
60 „ =	61 „

Die grösseren Zahlen zur Rechten rühren offenbar von dem erzeugten Niederschlage her, da bei gleichen Atomen noch kein Niederschlag entstehen kann. Die Ueberschüsse nehmen bei zunehmendem Volumen etwas, jedoch unbedeutend zu. Sämmtliche Ueberschüsse auf die fünf Versuche betragen 4,6 CC., für den einzelnen also im Durchschnitt 0,9 CC. Man hätte demnach als Correction für den Niederschlag der verwendeten Quecksilberoxydmenge 0,9 CC. abzuziehen und den Rest zu berechnen. Bringen wir diese Correction an obiger Versuchsreihe an, so erhalten wir folgende Resultate:

	Gehalt an Hg O.	Gefunden.
10 CC.	0,10805	0,1048
20 „	0,21610	0,2150
30 „	0,32415	0,3252
40 „	0,43220	0,4354
60 „	0,64830	0,6493

Dass im vorliegenden Falle die zu untersuchende Flüssigkeit in die Bürette kommt, ist eine nicht zu vermeidende Unregelmässigkeit.

#### b) Durch Kaliumeisencyanid.

Da das Kaliumeisencyanid das Quecksilberoxyd zu einem in Säuren unlöslichen Niederschlage ausfällt und da ein Ueberschuss des Kaliumeisencyanids durch eine Reaction mit einem Eisenoxydulsalze nachgewiesen werden kann, so bot sich der Gedanke an, diesen Körper zur Bestimmung des Quecksilberoxyds durch vollständige Fällung zu ver-



wenden. Das Kaliumeisencyanid ( $\text{Fe}_2\text{Cy}_3 + 3 \text{Ka Cy} = 329,33$ ) setzt sich mit Metallsalzen in der Art um, dass 3 At. Metall an die Stelle von 3 At. Kalium treten, und letztere sich mit dem Sauerstoff des Metalles und mit seinen Säuren zu einem löslichen Kalisalze verbinden. Eine normale Zehent-Lösung muss demnach den dritten Theil eines Zehntel Atoms ( $\frac{329,33}{3 \cdot 10} = 10,977$ ) oder 10,977 Grm. im Litre enthalten.

Diese Lösung wurde hergestellt. Da dieses Salz in wässriger Lösung der Zersetzung unterworfen ist, so wurde  $\frac{1}{4}$  Litre Weingeist der Lösung zugefügt, und nun erst die Litreflasche gefüllt. Diese Lösung hält sich sehr gut. Sie wird etwas dunkler von Farbe und bedeckt den Boden der Flasche mit einem sehr leichten bläulichen Niederschlag. Nach viermonatlicher Aufbewahrung zeigte sich die Wirkung dieser Lösung ganz gleich mit jener einer eben frischbereiteten.

Die Quecksilberoxydsalze bilden mit dieser Lösung einen grüngelblichen Niederschlag, der sich sehr schwer absetzt, und durch das beste Filtrirpapier durchläuft, besonders bei nicht sehr sauren Flüssigkeiten und beim Auswaschen. Die Probe über den Zustand der Flüssigkeit muss deshalb durch eine Tüpfeloperation gemacht werden. Man bringt einen dünnen Glasstab in die Flüssigkeit und damit einen Tropfen auf weisses Filtrirpapier. Es setzt sich in der Mitte ein gelber Fleck vom Niederschlage auf, und um denselben bildet sich ein farbloser Wasserkranz. Daneben setzt man mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen eines Eisenoxydulsalzes auf, wozu sich am besten das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak eignet. Ein Gehalt an Eisenoxyd schadet übrigens nicht. Wo die beiden Tropfen ineinander laufen, bildet sich eine zarte, blaue Linie (Fig. 11), wenn das Cyanid im Ueberschuss vorhanden war.

Fig. 11.

Der gelbe Niederschlag wird durch Berührung mit Eisenoxydulsalz ebenfalls blau, worauf kein Gewicht zu legen ist.



Reaction durch Betupfung.

Man beobachtet die Stelle mit einer Loupe und gegen das Tageslicht gehalten. Sobald die blaue Linie erscheint, ist der Versuch beendet. Die Zahlen, welche man mit derselben Menge einer Quecksilberoxydlösung erhält, sind nicht constant, und schwanken um ganze Cubikcentimeter. Was aber noch schlimmer ist, besteht darin, dass die Zersetzung nicht genau im Atomverhältnisse stattfindet. Der Niederschlag reisst immer unbestimmte Mengen von dem Kaliumeisencyanid nieder, wie das bekanntlich auch bei dem Blutlaugensalz der Fall ist. Man gebraucht deshalb grössere Mengen von dem Cyanid, als dem Oxydgehalt des Metallsalzes entspricht, und die Resultate fallen zu hoch aus.

Ein Tropfen reines Quecksilber, welches 0,86 Grm. wog, wurde in heisser Salpetersäure zu Oxyd gelöst, und bedurfte zur Hervorbringung der Reaction 91,6 CC. Zehent-Kaliumeisencyanidlösung. Diese mit 0,010005 multiplicirt geben 0,91 Grm. statt 0,86 Grm.



0,5 Grm. reines Quecksilberoxyd gab in 4 Versuchen:

- 1) 49,8 CC. Kaliumeisencyanidlösung.
- 2) 50,6 „ „
- 3) 51,2 „ „
- 4) 50,0 „ „

Mittel: 50,4 „ „

und diesen entsprechen 0,544 Grm. statt 0,500 Grm. Es geht daraus hervor, dass die normale Lösung nur mit einer bedeutenden Correction brauchbar ist, indem man für 1 CC. der Cyanidlösung 0,00992 Grm. Quecksilberoxyd statt 0,010805 Grm. rechnen müsste. Die Methode ist also nicht zu empfehlen.

### Neuntes Capitel.

## Z i n k.

#### a) Mit Kaliumeisencyanid nach Kieffer.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Zinks, vorzugsweise zu hüttenmännischen Zwecken, liegen zwei Methoden vor, welche mir in Folge des Erscheinens des ersten Theiles dieses Werkes freundlich mitgetheilt wurden. Die erste ist von Herrn Ludwig Kieffer in Gottmadingen, und die zweite von Herrn Max Schaffner in Moresnet bei Aachen.

Die Bestimmung des Zinkoxydes nach Kieffer gründet sich auf seine Fällung aus saurer Lösung durch Kaliumeisencyanid. Der gelblich grüne Niederschlag setzt sich nur sehr schwer ab. Man kann also das Ende der Operation nicht daran erkennen, dass kein Niederschlag mehr entsteht, sondern durch Nachweisung eines Ueberschusses des Fällungsmittels. Dieses geschieht, wie bei der Bestimmung des Quecksilberoxyds, durch denselben Körper mittelst einer Tüpfeloperation. Das Kaliumeisencyanid giebt mit Eisenoxydulsalzen bekanntlich einen blauen Niederschlag. Das gefällte Zinkeisencyanid wird aber ebenfalls durch Eisenoxydulsalze blau gefärbt, und es muss dieser Niederschlag vorerst entfernt werden. Dies geschieht durch Aufsetzen eines Tropfens der trüben Flüssigkeit und eines Tropfens einer Eisenoxydullösung neben einander auf Filtrirpapier, so dass die wässerigen Ränder beider Tropfen in einander laufen. Diese Reactionsmethode ist zuerst von Brunnequell (Dingler's polyt. Journal, Bd. 129, S. 363) angegeben, von Kieffer aber ebenfalls, ohne von dieser Arbeit Kenntniss zu haben, selbständig aufgefunden worden. Das Specielle dieses Verfahrens ist



schon oben S. 69 bei der Quecksilberoxydbestimmung beschrieben worden. Die Kaliumeisencyanidlösung wird im System so dargestellt, dass  $\frac{1}{30}$  At. oder 10,977 Grm. Kaliumeisencyanür im Litre enthalten sind. Zur Haltbarmachung dieser Lösung giebt man 200 bis 300 CC. Weingeist vor der Auffüllung bis zur Marke hinzu. Sie hält sich also sehr lange und setzt mit der Zeit nur einen sehr unbedeutenden blauen Absatz auf dem Boden der Flasche ab. Ohne den Weingeistzusatz verändert sie sich so bedeutend, dass sie nach einiger Zeit nicht mehr zu gebrauchen ist. Die Darstellung einer Flüssigkeit nach dem Atomverhältnisse nützt allerdings bei diesem Körper wenig, da die Zersetzungen nicht glatt aufgehen, und immer ein Theil des unveränderten Salzes im Niederschlage enthalten ist. Wollte man eine empirische Lösung darstellen, so würde diese für jedes Metalloxyd eine andere werden. Hat man aber nur ausschliesslich mit einem Metalle zu thun, wie z. B. auf den Zinkhütten, so steht nichts im Wege, der Lösung eine solche Stärke zu geben, die direct das Zink in Grammen angiebt.

Um die Wirkung dieser Lösung auf Zinksalze genau zu bestimmen, muss man eine Zinklösung von bestimmtem Gehalte haben. Man kann dazu eine Lösung von reinem Zink, oder eine Auflösung eines Zinksalzes anwenden. Da die Zinklösung selbst zu keinen Bestimmungen gebraucht wird, so ist es nur nothwendig, dass sie einen bestimmten und bekannten Gehalt habe. Am zweckmässigsten ist es, solchen empirischen Lösungen die Stärke von 10 Grm. Substanz auf das Litre zu geben, in welchem Falle das CC. 0,010 Grm. enthält. Auch hier eignen sich die Doppelsalze besonders gut, da sie ein hohes Atomgewicht haben und meistens haltbarer und trockener sind, als das einfache Metallsalz. Das schwefelsaure Zinkoxydkali hat die Formel  $KO + ZnO + 2SO_3 + 6HO$  und das Atomgewicht 221,64. Darin ist 1 At. Zink oder 32,53 enthalten, und stellt man die Frage, in welcher Menge des Zinksalzes sind 10 Grm. Zink enthalten, so ist diese  $\frac{221,64 \cdot 10}{32,53} = 68,134$  Grm. Löst man 68,134 Grm. schwefelsaures Zinkoxydkali zu 1 Litre auf, so hat man eine Flüssigkeit, welche in 1 CC. 0,010 Grm. Zink enthält. Hätte man reinen Zinkvitriol, so würden  $\frac{143,53 \cdot 10}{32,53}$  oder 44,12 Grm. zu einem Litre gelöst eine ebenso starke Zinklösung geben.

Von einer solchen Zinklösung wurden 10 CC. abpipettirt und mit der Zehent-Kaliumeisencyanidlösung ausgefällt. Es wurden in drei Versuchen verbraucht:

- 1) 33,4 CC.
- 2) 32,6 „
- 3) 33,8 „

im Mittel 33,26 CC. Bei einer vollkommenen Zersetzung ohne Neben-



wirkung würden diese 33,26 CC. mit  $\frac{1}{10000}$  At. Zink oder 0,003253 multiplicirt die Menge des Zinkes geben. Dies beträgt 0,108 Grm., während in 10 CC. obiger Zinklösung nur 0,1 Grm. Zink vorhanden war. 0,5 Grm. Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, erforderten 125,4 CC. Kaliumeisencyanidlösung. Diese berechnen sich zu 0,508 Grm. Zinkoxyd. Es wird also mehr Kaliumeisencyanid gebraucht, als dem Zink entspricht. Dazu ist aber auch noch ein anderer Grund als das Niederschlagen des Fällungsmittels mit dem Niederschlage selbst Schuld. In einer klaren Flüssigkeit wird die kleinste Spur Eisenoxydul durch Kaliumeisencyanid dadurch angezeigt, dass sich eine lichtblaue Färbung zeigt. Taucht man aber weisses Filtrirpapier in eine solche lichtgebläute Flüssigkeit, so lässt sich nicht wahrnehmen, ob dasselbe bloss mit Wasser oder mit der gebläueten Flüssigkeit genässt ist. Erst mit einem gewissen Grade der Concentration der letzteren kann diese Wahrnehmung erfolgen. Deutlich kornblau zeigt sich aber erst die Reaction, wenn ein Tropfen der Lösung einer Lösung von 13 — 14 Milligrammen Kaliumeisencyanid in ungefähr 80 CC. Wasser auf Filtrirpapier gebracht und Eisenchlortür oder eine sonstige Eisenoxydullösung zugefügt wird. In einer 80 CC. messenden Menge ist demnach die oben angegebene Menge vorhandenes Kaliumeisencyanid (Verdünnung von  $\frac{1}{6000}$  oder genauer  $\frac{1}{5934}$ ) als Ueberschuss zu betrachten, da sie die auf weissem Papier schon im nassen Zustande sichtbare Reaction hervorbringt.

Alle diese Nebenverhältnisse verlieren ihren Einfluss, wenn man den Werth der vorhandenen Kaliumeisencyanidlösung nicht nach ihrer atomistischen Zusammensetzung, sondern durch eine titrirte Zinklösung ermittelt.

Die Methode hat einige Vorzüge und Nachtheile. Ein Vorzug ist es, dass die Zinkerze, welche nur Eisen als fremdes Metall enthalten, nach ihrer Auflösung in Salpetersäure sogleich können geprüft werden. Eisenoxydsalze geben nämlich mit dem Kaliumeisencyanid keinen Niederschlag und sind deshalb nicht hinderlich, wohl aber muss die Gegenwart von Eisenoxydul vermieden werden. Da der Niederschlag von Zinkeisencyanid in Salpetersäure unlöslich ist, so bietet eine Auflösung des Erzes in Salpetersäure das Mittel zur Vorbereitung des Erzes bis zur Zinkbestimmung dar, indem das Zink gelöst und das Eisen oxydirt wird. Man hat deshalb auch nicht nothwendig das Erz vorher zu glühen, wie es bei der ammoniakalischen Ausziehung nothwendig ist.

Dagegen ist es ein unbestrittener Nachtheil, dass man bei der Fällung selbst in der vollkommen trüben und undurchsichtigen Flüssigkeit gar keine Kenntniss über den Stand und Fortgang der Fällung hat, wenn man nicht einen Tüpferversuch macht. Es kann dadurch leicht ge-



schehen, dass man die erste Probe überstürzt, und es ist anzurathen, die Zinklösung zu 300 CC. zu verdünnen und zu einer Fällung jedesmal 100 CC. herauszuziehen.

Alle anderen Metalloxyde, ausser Eisenoxyd, werden ebenfalls von dem Kaliumeisencyanid gefällt und müssen vorher entfernt sein. Bei Zinkerzen kommen dieselben übrigens so selten vor, dass man kaum darauf Rücksicht zu nehmen hat. Blei kann durch schwefelsaures Natron gefällt werden, Kupfer kann durch metallisches Eisen gefällt und das gebildete Eisenoxydul mit doppelt-chromsaurem Kali oxydirt werden. Man darf das Eisenoxydul nicht durch übermangansaures Kali oxydiren, da das gebildete Manganoxydulsalz gerade wie das Zink gefällt wird.

#### b) Mit Schwefelnatrium nach Schaffner.

Das Zink wird in eine ammoniakalische Lösung gebracht und mit Schwefelnatrium, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Aetzatronon bereitet, gefällt. Es ist jedoch unmöglich, direct das Ende der Fällung zu sehen, weil keine Farbe verschwindet, wie bei der Kupferlösung, weil der Niederschlag sich erst nach einiger Zeit absetzt, und endlich weil das neugebildete weisse Schwefelzink sehr durchsichtig ist und schwer zu erkennen ist. Es werden deshalb der ammoniakalischen Zinklösung 4 Tropfen Eisenchlorid zugesetzt, die zunächst als gelbes Eisenoxyd gefällt werden. Beim Zusatz der Schwefelnatriumlösung aus der Bürette soll so lange Schwefelzink gefällt werden, als Zink in der Lösung ist und der Eisenniederschlag mit seiner gelben Farbe erscheint. Sobald ein Ueberschuss von Schwefelnatrium eintritt, wird das Eisenoxyd in schwarzes Schwefeleisen verwandelt, und damit wäre die Operation beendet.

Bei den dieserhalb angestellten Versuchen fand ich jedoch den Uebergang der Farbe des Eisenoxyds in Schwarz äusserst langsam vor sich gehend, und bei einigermaassen bedeutenden Zinkmengen wird der schwarze Schwefeleisenniederschlag so durch das Schwefelzink umhüllt, dass man über das Ende der Operation innerhalb weiter Grenzen unsicher ist. Bis zu quantitativen Bestimmungen bin ich mit dieser Methode nicht gekommen, weil jeder analytischen Prüfung dieser Art die Ermittlung der Erscheinung zur Beurtheilung des Endes der Operation vorgehen muss. Ohne Umschütteln ist keine vollständige Fällung möglich, und hat man einmal beide Niederschläge vermischt, so trennen sie sich nachher nicht wieder. Wenn die Reaction richtig wäre, so müsste gefälltes Schwefeleisen von zugesetzter ammoniakalischer Zinklösung wieder in Eisenoxyd verwandelt werden. Dies geschieht aber nicht, und es ist deshalb anzunehmen, dass örtlich gebildetes Schwefeleisen, bevor noch alles Zink gefällt ist, nicht wieder in Eisenoxyd übergeführt wird.



Anwendung von Eisenoxydulsalzen statt des Chlorids gab dieselben Erscheinungen.

Ich versuchte nun, das Zink mit Ueberschuss von Schwefelnatrium zu fällen und diesen Ueberschuss mit Jodlösung zu bestimmen. Es traten dabei wieder alle die Schwierigkeiten ein, welche im ersten Theile Seite 302 bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs beschrieben wurden. Auch lag in dieser Methode noch eine neue Fehlerquelle. Schwefelnatrium bildet durch Oxydation an der Luft unterschwefligsaures Natron; dieses wird von Jodlösung gemessen, während es das Zink nicht fällt. Es würde also ein Körper in Abzug gebracht werden, der gar nicht zur Wirkung kommen konnte.

Endlich versuchte ich nach einer Andeutung von Kieffer den Schwefelzinkniederschlag unter Zusatz von Stärke mit Jodlösung zu bestimmen. Ist das Schwefelzink bloss in Wasser aufgeschlämmt, so wirkt die Jodlösung gar nicht, indem sich sogleich Jodstärke bildet. Setzt man Säure zu, so kann man das Verriechen von Schwefelwasserstoff nicht verhindern, und es treten dieselben Unbestimmtheiten ein, die eben erwähnt wurden. Wir haben demnach für lösliche und unlösliche Schwefelverbindungen noch gar keine directe maassanalytische Methode, und es bleibt immer die Nothwendigkeit vorliegend, die Schwefelverbindung durch irgend eine Zersetzung in eine äquivalente Sauerstoffverbindung zu verwandeln, die sich zur Maassanalyse eignet. Dies ist auch bereits dreimal im ersten Theile vorgekommen, nämlich bei der Zinkbestimmung von Schwarz (S. 231), wo Schwefelzink in eine äquivalente Menge Eisenchlorür oder Sulphat verwandelt wurde, und bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch Fällung mit arseniger Säure und Messung der nicht gefällten arsenigen Säure (Thl. I, S. 303), und jener durch Eisenchlorid und Chamäleon (Thl. I, S. 229). So ist denn auch die Methode von Schwarz zur Bestimmung des Zinkes die einzige directe und tastfreie Methode zu dieser Analyse. Das Bestreben, kurze und leicht ausführbare Methoden für Techniker anzugeben, ist zu billigen, jedoch demselben nicht auf Kosten der Genauigkeit und Zuverlässigkeit nachzuhängen. Wozu dient die leichteste und kürzeste Methode, wenn sie keine sichere Resultate giebt; sie ist ein reiner Zeitverlust und führt zu falschen Schlüssen. Die Methode von Schwarz ist auch nicht so ganz umständlich, als man gewöhnlich glaubt, wenn man sich darauf eingerichtet hat. Sie erlaubt nebeneinander 6 und 8 Analysen fast in derselben Zeit, wie eine einzige zu machen. Zu diesem Zwecke muss man die passenden Gefässe, Trichter, gefaltete Filter aus gutem Papier in genügender Menge vorrätzig haben.

Es dürfte passend erscheinen, diejenigen Modificationen dieser Analyse, welche zu der früher (Thl. I, S. 232) beschriebenen hinzugekommen sind oder von derselben abweichen, hier zu beschreiben. Nachdem man das geglühte feingepulverte Erz mit reinem und kohlen-saurem Ammoniak ausgezogen hat, fällt man den Auszug mit Schwe-



felammonium. Es ist dies wesentlich leichter als mit Schwefelwasserstoffgas zu fällen, weil man nicht zu jeder Analyse eine Gasentwicklung einzuleiten hat, und das Schwefelammonium bequem im Vorrathe bereiten kann. Dass man einen Ueberschuss von Schwefelammonium hinzugegeben erkennt man leicht, wenn man mit einem eingetauchten Glasstabe auf ein trockenes Bleizuckerpapier abstreicht. Wird diese Stelle schwarz, so ist genügend Schwefelammonium zugesetzt, und man giesst die weisse Flüssigkeit auf ein Filtrum. Das Auswaschen dauert so lange, bis ein ablaufender Tropfen auf dem Bleizuckerpapier keine Färbung mehr erzeugt.

In eine mit ziemlich dickem Glasstopfen versehene Flasche von 6 — 800 CC. Inhalt bringt man eine genügende Menge Eisenchlorid und etwas Schwefelsäure, wirft das ausgewaschene Filtrum mit dem Niederschlage hinein, verstopft augenblicklich und schüttelt leise um. Nach einiger Zeit schüttelt man stärker und lässt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen. Die Flüssigkeit in der Flasche muss von überschüssigem Eisenchlorid immer gelb gefärbt bleiben. Ist zu wenig Eisenchlorid vorhanden, so lüftet sich der Stopfen und Schwefelwasserstoffgas entweicht. Beim Öffnen der Flasche ist aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden. Man verdünnt stark mit Wasser und misst das Eisenoxydul mit Chamäleon. Das Filtrum und der herumschwimmende Schwefel hindern nicht die Reaction zu erkennen. Das Verschwinden der rothen Farbe durch das Eisenchlorür findet ungleich schneller statt als durch den Schwefel, so dass kein Zweifel über das Ende der Operation bleibt.

## Zehntes Capitel.

## S c h w e f e l s ä u r e .

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Bleilösung = 1 Pct. Substanz.	1 CC. $\frac{N}{10}$ Bleilösung ist gleich
122) Wasserleere Schwefelsäure	$SO_3$	40	0,4 Gr.	0,004 Gr.
123) Schwefelsäurehydrat . . . . .	$SO_3 + HO$	49	0,49 „	0,0049 „
124) Schwefelsaures Kali . . . . .	$SO_3 + KO$	87,11	0,8711 „	0,008711 „
125) Schwefelsaures Natron . . . . .	$SO_3 + NaO$	71	0,71 „	0,0071 „



Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Salzen hat Levöl\*) eine Methode angegeben, die leider nur in Ermangelung einer besseren Beachtung verdient. Er fällt die Schwefelsäure mit einer titrirten Bleilösung, setzt aber der Salzlösung eine kleine Menge Jodkalium zu, welches als Indicator dient. Durch die Bleilösung wird schwefelsaures Bleioxyd und Jodblei gefällt, von denen das letztere durch seine schöne Farbe erkennbar ist. Es soll nun erst dann Jodblei gefällt werden, wenn alle Schwefelsäure gefällt ist. Allein dies ist die kranke Stelle an dieser Methode. Jodblei und schwefelsaures Alkali zersetzen sich allerdings in schwefelsaures Bleioxyd und Jodalkalimetall, allein sehr langsam.

Setzt man zu einer kalten Lösung eines jodkaliumhaltigen schwefelsauren Salzes einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so entsteht sogleich eine gelbe Färbung und diese verschwindet häufig nicht in den ersten zehn Minuten. Erwärmt man das Gemenge, so geht die Entfärbung rascher vor sich, indem nun Jodblei gelöst wird, und sich mit dem ebenfalls gelösten schwefelsauren Alkali umsetzt. Alles aber, was die Löslichkeit des Jodbleies vermehrt, ist ein Eingriff in die Function des Indicators, denn gerade die Fällung des Jodbleies soll das Ende der Operation anzeigen. Würde man die Flüssigkeit verdünnen und erhitzen, so würde zwar die Zersetzung augenblicklich vor sich gehen, allein es könnte sich dann kein Jodblei ausscheiden und das Ziel wäre verfehlt.

Wenn man frisch gefälltes Jodblei mit grossen Mengen Glaubersalz schüttelt, so verschwindet die gelbe Farbe des Jodbleies erst nach Stunden vollständig, und eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, welche mit Jodkalium versetzt und durch Bleilösung bis zur bleibend gelben Farbe gebracht war, zeigte filtrirt mit Barytsalzen noch reichlichen Gehalt an Schwefelsäure.

Es ist eine wesentliche Bedingung bei Anwendung von Indicators, dass die damit hervorgerufene Erscheinung durch Vermischung mit dem zu bestimmenden Körper augenblicklich wieder verschwinde. Alle guten Methoden haben diese Eigenschaft; so z. B. entfärbt schweflige oder arsenige Säure augenblicklich die bereits gebildete Jodstärke, Chlornatrium das chromsaure Silberoxyd. Bei obiger Methode ist dies nun nicht der Fall, denn umgekehrt wird frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd mit Jodkalium übergossen gelb, was eine Bildung von Jodblei anzeigt. Da die Zersetzung zwischen Jodblei und schwefelsaurem Salze nicht zu Ende geht, so ist einleuchtend, dass man die Schwefelsäure zu gering bestimmen werde, trotzdem dass ein Theil des Fällungsmittels auf einen ganz fremden Körper, das Jodkalium, verwendet worden ist. Um die Zahlenresultate zu prüfen, wurde eine normale Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit 1 At. oder 165,57 Grm. im Litre angefertigt, und zum

\*) *Bulletin de la Société d'encouragement*, Avril 1853, p. 220; *Dingler's polyt. Journ.* Bd. 128, S. 447.



Bestimmen eine Lösung von 5 Grm. reinem schwefelsauren Kali zu 500 CC. gelöst. Jeder CC. enthielt 0,010 Grm. schwefelsaures Kali und 1 CC. der Bleilösung entsprach  $\frac{1}{1000}$  At. oder 0,08711 Grm. schwefelsaurem Kali.

50 CC. schwefelsaure Kalilösung, welche 0,5 Grm. Salz enthielten, wurden kalt mit Jodkalium versetzt und mit der Bleilösung bleibend gelb titirt. Es wurden 4,2 CC. Bleilösung gebraucht. Dies giebt 0,365862 Grm. schwefelsaures Kali statt 0,5 Grm. Eine Wiederholung gab nur 0,34844 Grm.

50 CC. schwefelsaure Kalilösung stark erhitzt, zeigten das Verschwinden der gelben Farbe recht schön und es wurden

1) 6 CC. = 0,52266 Grm.  $\text{SO}_3 + \text{KO}$

2) 5,7 „ = 0,49652 „ „ „

gebraucht. Die gelbe Flüssigkeit wurde durch Erhitzen farblos und durch Abkühlen wieder gelb. Indem wir durch Erhitzen die Löslichkeit des Jodbleies förderten, überschritten wir die Grenze der Fällung und erhielten mehr schwefelsaures Kali als vorhanden war. Man ersieht daraus, dass man durch kalte Fällung zu wenig, durch heisse Fällung zu viel findet, und dass es unmöglich ist, auf diesem Wege ein richtiges Resultat anders als durch einen günstigen Zufall zu erhalten, von dessen Vorhandensein man keine Kenntniss haben kann.

Ungleich günstiger stellt sich die Operation, wenn man das Jodkalium nicht zu dem schwefelsauren Salze bringt, sondern das Ende der Fällung durch eine Betupfung von Jodkaliumpapier ermittelt. Dieser Weg ist von Hrn. Dr. Pappenheim, Kreisphysicus in Kosten (Posen) mit Erfolg betreten worden, und ich verdanke die Kenntniss desselben einer brieflichen Mittheilung desselben vom 19. December 1855. Hr. Pappenheim hatte diese Methode, ohne von dem Vorgange Levöl's Kenntniss zu haben, gefunden, so wie er auch das Vermischen des Jodkaliums mit dem schwefelsauren Salze gar nicht erwähnt. Er bemerkt, dass die Fällung von schwefelsauren Salzen und Bleisalzen sich nur langsam absetzt und sehr an den Wänden haftet, so dass die Vollendung der Fällung aus der Beobachtung des neuentstehenden Niederschlages, wie bei der Silberanalyse, nicht möglich ist. Taucht man ein mit Jodkaliumlösung getränktes und getrocknetes Papier in eine sehr verdünnte Bleilösung, so entsteht auf dem Papiere die gelbe Farbe des Jodbleies.

Bringt man von dem Niederschlage des schwefelsauren Bleioxyds etwas auf das Jodkaliumpapier, so färbt sich der Niederschlag ebenfalls gelb. Er empfiehlt deshalb die Betupfung mit Filtration vorzunehmen, wie dies von Liebig bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Eisenchlorid empfohlen worden ist, und bringt das mit Salzsäure extrahirte schwedische Filtrirpapier dazu in Vorschlag, welches vor dem nicht extrahirten den Vorzug haben soll, den gelben Fleck nach der hinteren Seite zu zeigen, während das nicht extrahirte ihn auf der dem Beobach-



ter zugekehrten Seite zeigt, welches deshalb im Ungewissen lässt, ob er nicht von dem schwefelsauren Bleioxyd herrühre. Um den zur Erzeugung des gelben Fleckes nöthigen Ueberschuss der Bleilösung zu ermitteln, wurden Versuche mit reinem Wasser angestellt, und es fand sich, dass für 50 CC. Flüssigkeit 1,1 CC. Zehent-Bleilösung hinreichend ist, den gelben Fleck zu erzeugen. Bei meinen Versuchen habe ich genau dasselbe Zahlenverhältniss gefunden. Nach diesen Vorgängen wird also die Operation in der folgenden Art ausgeführt.

Man stellt sich die Zehent-Bleilösung aus salpetersaurem Bleioxyd dar, welches man zerreibt, scharf trocknet und dann abwägt. 1 At. salpetersaures Bleioxyd wiegt 165,57; es werden also 16,557 Grm. abgewogen und in destillirtem Wasser zu 1 Litre gelöst. Jeder CC. stellt  $\frac{1}{10000}$  At. Schwefelsäure oder eines schwefelsauren Salzes vor. Die zu messenden Flüssigkeiten dürfen nicht stark sauer sein. Levöl empfahl, sie mit kohlenaurer Magnesia abzustumpfen. Alsdann hat man eine Filtration nothwendig. Einfacher ist es, sie mit reinem kohlenaurer Natron abzustumpfen, und sich des Betupfens von Lackmuspapier zur Erkennung der Neutralität zu bedienen.

Das Jodkaliumpapier wird aus Schreibpapier dargestellt. Man wird aber nicht leicht eine weisse Sorte desselben finden, die nicht mit Stärke appetirt ist. Solches Papier wird beim Trocknen mit Jodkaliumlösung violett oder blau. Man vermeidet dies, wenn man der Jodkaliumlösung etwas unterschwefligsaures Natron zusetzt, ehe man sie aufstreicht. Man lässt die Jodkaliumlösung vollkommen eintrocknen. Hierdurch wird eine grosse Empfindlichkeit der Reaction bewirkt, indem jetzt das Wasser, worin das Jodkalium gelöst war, entfernt ist, und das Jodblei sich eher niederschlagen muss. Schreibpapier ist empfindlicher als Filtrirpapier, bei letzterem entsteht der Jodbleiniederschlag in der Papierfaser und ist zum Theil umhüllt. Das schwefelsaure Bleioxyd setzt sich langsam vollständig ab, aber sehr rasch zum grössten Theile, so dass nur eine dünne Haut auf der Oberfläche schwimmt. Man lasse deshalb nach dem Umschütteln einige Augenblicke stehen und nehme mit einem Glasstabe aus einer Thermometerröhre einen Tropfen von der Oberfläche weg und bringe ihn auf das Jodkaliumpapier. Wenn die Reaction noch nicht eintritt, lasse man die Bleilösung mit halben CC. einfließen und prüfe jedesmal, bis der gelbe Fleck eintritt. Von der ganzen Menge der Flüssigkeit in dem Mischglase nehme man 2 Procente und ziehe sie von den gebrauchten CC. der Bleilösung ab. Den Rest berechne man auf die schwefelsaure Verbindung.

20 CC. der Lösung von schwefelsaurem Kali, welche 0,2 Grm. Salz enthielten, erforderten 24,6 CC. Zehent-Bleilösung zur Erzeugung des Jodbleifleckes. Die ganze Flüssigkeit betrug 44,6 CC., davon ist 1 Proc. 0,446 CC., also 2 Proc. = 0,892 CC. Diese von 24,6 CC. ab-



gezogen lassen 23,708 CC. Bleilösung übrig, und diese mit 0,008711 multiplicirt, geben 0,2065 Grm. schwefelsaures Kali statt 0,2 Grm.

30 CC. der Lösung des schwefelsauren Kalis erhielten 35,4 CC. Bleilösung. Die ganze Flüssigkeit betrug 65,4 CC., davon 1 Proc. = 0,654 und 2 Proc. = 1,3 CC., diese von 35,4 abgezogen, lassen 34,1 CC. = 0,297 Grm. schwefelsaurem Kali statt 0,300 Grm.

3 Grm. krystallisirtes Bittersalz erhielten 251 CC. Zehend-Bleilösung. Die ganze Flüssigkeit betrug 290 CC.; davon sind 2 Proc. = 5,8 CC. Diese von 251 CC. abgezogen, lassen 245,2 CC. übrig. Diese mit 0,004 multiplicirt, geben 0,9808 Grm. Schwefelsäure = 32,69 Proc. Die Formel verlangt 32,52 Proc.

Als die Flüssigkeit schon sehr weit gefällt war, bemerkte man durch Zusatz von Bleilösung keine fernere Trübung, und dennoch entstand durch Betupfung mit Jodkaliumpapier keine gelbe Färbung. Es wurde deshalb die Fällung so weit fortgesetzt, bis der gelbe Flecken auf Jodkaliumpapier entstand, obgleich keine sichtbare Trübung auch in der klar abgesetzten Flüssigkeit mehr entstand.

Die Methode macht keine Ansprüche auf analytische Genauigkeit, ist aber für alle technische Zwecke hinreichend scharf. Sie hat gegen sich, dass sie zu einer Tüpfelanalyse führt.

## Elftes Capitel.

## Bleioxyd.

## a) Mit schwefelsaurem Kali.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ schwefels. Kalilösung = 1 P. Substanz.	1CC. Zehent-schwefelsaure Kalilösung ist gleich
126) Blei . . . .	Pb	103,57	1,036 Grm.	0,010357 Grm.
127) Bleioxyd . .	Pb O	111,57	1,116 „	0,011157 „

Das Bleioxyd kann aus seinen Lösungen durch eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Kali gefällt werden, und das Ende der Operation durch Betupfen von Jodkaliumpapier gefunden werden. Es ist die umgekehrte Operation von der Schwefelsäurebestimmung.

Am besten eignet sich zur Fällung eine Zehend-Lösung von schwefelsaurem Kali, also mit 8,711 Grm. Salz zum Litre gelöst. Das schwe-



felsaure Kali ist sehr leicht in vollkommener Reinheit zu haben; es hat ein grösseres Atomgewicht als das schwefelsaure Natron, und enthält im krystallisirten Zustande kein Krystallwasser. Man zerreibt es in einem Porzellanmörser zu einem ziemlich feinen Pulver, erhitzt dieses in einer Porzellanschale bis es nicht mehr knistert, wägt die richtige Menge ab und löst sie in destillirtem Wasser. Zur Betupfung dient ein mit Jodkalium und etwas unterschwefligsaurem Natron bestrichenes und getrocknetes weisses Schreibpapier. Die schwefelsaure Kalilösung wird so lange zugesetzt, bis ein mit dem Glasstabe herausgenommener kleiner Tropfen auf dem Jodkaliumpapier keinen gelben Flecken mehr erzeugt. Man lasse jedesmal etwas absetzen, damit man nichts von dem Niederschlage des schwefelsauren Bleioxyds auf das Jodkaliumpapier bringe, weil sich dies ebenfalls in Jodblei umsetzt.

Wenn sich Zehent-Bleilösung und zehentschwefelsaure Kalilösung zu gleichen Volumen zersetzen, so gäbe die Methode richtige Resultate. Bei einer Prüfung dieses Verhaltens erforderten:

Zehent-Bleilösung.	Zehent Schwefelsaure-Kalilösung.
1) 25 CC.	24,6 CC.
2) 25 „	24,6 „
3) 50 „	49,4 „

Es kommen also die Resultate den Voraussetzungen einer aufgehenden Zersetzung sehr nahe. Dass man weniger von dem schwefelsauren Kali gebraucht, scheint anzudeuten, dass sich etwas salpetersaures Bleioxyd mit dem Niederschlage zu Boden begeben. Die Methode hat für hüttenmännische Zwecke den Vortheil, das Blei aus allen Lösungen heraus allein bestimmen zu können, da keines der anderen mit ihm vorkommenden Metalle durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Es wird meistens von selbst in saurer salpetersaurer Lösung erhalten. Es ist wesentlich, die freie Säure möglichst abzustumpfen, da das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure sehr löslich ist. Dies ist auch die schwache Stelle der Methode. Eine saure Bleilösung kann man gar nicht ausfällen.

#### b) Mit Schwefelnatrium.

Eine andere Fällung mit Schwefelnatrium ist von Flores Domonte angegeben worden. Es wird dabei Schwefelblei gefällt. Das Ende der Operation soll daran erkannt werden, dass keine Schwärzung der abgeklärten Flüssigkeit mehr stattfindet. Die Bleilösung darf auch nicht sauer sein, weil sonst Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Die Fällung und Wiederauflösung des Bleioxyds durch Kalilösung ist unthunlich, weil ein zu grosser Ueberschuss von Kalilösung erfordert wird, und dieses frei von Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor sein muss.

Wenn die Fällung bei einer dem Sieden nahen Temperatur stattfindet, so ballt allerdings der grösste Theil des Schwefelbleies zu Flocken



zusammen, allein die überstehende Flüssigkeit ist noch bräunlich gefärbt und lässt eine schwache Trübung kaum noch erkennen. Erwägt man, dass alle das Blei begleitende Metalle, wie Kupfer, Eisen, Zink, ebenfalls von Schwefelnatrium gefällt werden, so hat man nur geringen Nutzen von der Methode zu erwarten.

## Zwölftes Capitel.

## J o d k a l i u m.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Sublimatlös.=1Pc. Substanz.	1 CC. Sublimatlösung ist gleich
128) 2 At. Jod	2 J	253,76	2,537 Grm.	0,025376Grm.
129) 2 At. Jodkalium	2 Ka J	331,98	3,320 "	0,033198 "

1 At. Jodkalium (165,99) und 1 At. Quecksilberchlorid (135,51) setzen sich, wenn die Lösungen zusammenkommen, in Chlorkalium und rothes Quecksilberjodid um. So lange noch freies Jodkalium vorhanden ist, löst dieses das gefällte Quecksilberjodid zu einer farblosen, leicht löslichen Verbindung, Kalium-Quecksilberjodid ( $Ka J + Hg J$ ), auf. Jeder Ueberschuss von Quecksilberchlorid erzeugt einen anfänglich gelben, nachher lebhaft rothen, krystallinischen Niederschlag von Quecksilberjodid. Ist das Jodkalium nicht völlig rein, so tritt diese Fällung früher ein, als bei einem reinen Salze, und es ist die zugesetzte Menge Quecksilberchlorid, welche nothwendig war, die erste Spur von bleibender Fällung zu erzeugen, das Maass des vorhandenen Jodkaliums.

Die Maassflüssigkeit ist Zehentnormal und enthält  $\frac{1}{10}$  At. Quecksilberchlorid oder Sublimat. Man hat demnach 13,551 Grm. Quecksilberchlorid, welcher Körper sehr leicht in der grössten Reinheit zu haben ist, zu 1 Litre zu lösen. Man wägt das Quecksilberchlorid im gepulverten Zustande ab, löst es durch Kochen in einer kleineren Kochflasche auf und bringt die klare Lösung jedesmal in die Litreflasche, bis alles Salz vollkommen klar gelöst ist. Bei dieser Analyse wird, genau wie bei der Liebig'schen Cyanbestimmung, nur die Hälfte des Jodkaliums zersetzt, man hat also die doppelte Menge in Anrechnung zu bringen. 1 At. Quecksilberchlorid bis zur bleibenden Fällung durch Jodkalium zersetzt, zeigt 2 At. Jodkalium an, und da unsere Lösung



Zehentnormal ist, so entspricht jeder CC.  $\frac{2}{10000}$  At. Jod oder Jodkalium, wie dies in der Rubrik dieses Capitels angenommen ist. Wägt man die in der vierten Colonne angegebene Menge Substanz ab, so geben die CC. der Sublimatlösung ohne Weiteres den Procentgehalt der in der ersten Colonne genannten Körper an. Man löst die Substanz in nicht zu vielem Wasser, bringt die Sublimatlösung in die Quetschhahnbürette und lässt unter beständigem Umrütteln die Sublimatlösung einfließen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Man stellt das Glas auf Porzellan oder weisses Papier, um den Farbenwechsel deutlicher zu sehen. Diese Methode hat den Vorzug vor der Silbermethode, dass nur die Jodmetalle von derselben angezeigt werden, welche meistens den werthvolleren Bestandtheil technischer und pharmaceutischer Präparate ausmachen. Von Silberlösung wird auch Chlor gefällt. Otto fand, dass ein Jodkalium, worin nach dieser Methode 97 Proc. reines Jodkalium gefunden waren, als es mit gleichviel Chlorkalium gemengt wurde, 48,6 Proc. zeigte, also sehr nahe übereinstimmenden Gehalt. Ein reines Jodkalium zeigte reichlich 99 Proc. Die Methode steht der Liebig'schen Bestimmung des Cyans dadurch etwas nach, dass das Cyansilber als ein amorpher feinpulveriger Körper weit löslicher im Cyankalium ist, als das krystallinische Quecksilberjodid im Jodkalium. Die anfänglich gebliebene Trübung klärt sich häufig nach längerem Stehen wieder auf.

Erwärmt darf die Lösung nicht werden, da das Jodquecksilber in der Wärme in Chlorkalium und den meisten Ammoniaksalzen, selbst in reinem Wasser etwas löslich ist.

Bei einer Wiederholung und Prüfung der Methode fanden sich die Beobachtungen von Otto vollkommen bestätigt. Der sich anfangs bildende Niederschlag ist weiss, wahrscheinlich Quecksilberjodid mit Sublimat umhüllt, er wird dann gelb und verschwindet beim Umrütteln sehr rasch. Die Flüssigkeit erhält aber zu früh einen rothen Schimmer, welcher gegen einen weissen Hintergrund, aber nicht im durchscheinenden Tageslicht zu sehen ist.

Bei Anwendung von 0,5 Grm. Jodkalium wurde die erste bleibende rothe Fällung bei 14,3 CC. Zehentsublimatlösung bemerkt. Dies giebt 0,4747 Grm. Jodkalium statt 0,500 Grm., also keine 95 Proc. des angewendeten Jodkaliums. Da man beim Eintropfeln der Sublimatlösung immer eine lichte Färbung des Niederschlages bemerkt, so lange noch neues Quecksilberjodid gebildet wird, so versuchte ich, ob man nicht die vollständige Fällung statt der halben ausführen könnte. Bei zwei Versuchen mit 0,5 Grm. Jodkalium wurde bei 28 CC. Zehentsublimatlösung keine weitere Trübung mehr wahrgenommen. Es hätte dies aber eigentlich erst bei 30,2 CC. stattfinden dürfen. Es ist demnach das Resultat nicht genauer, als jenes mit der halben Fällung.



## Dreizehntes Capitel.

## Phosphorsäure.

130) 1 CC. empirische Eisenoxydflüssigkeit = 0,007136 Grm.

Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Fällung ist bereits im ersten Theile S. 227 besprochen worden. Da sie eine Fällungsanalyse ist, so gehört sie eigentlich in diesen Abschnitt. Sie ist von Liebig in dieser Form angegeben worden und gründet sich auf die von Schulze (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 40, S. 237) angegebene, und auch dort schon von Liebig in einer Anmerkung als eine schätzbare Bereicherung der chemischen Analyse begrüßte Trennungsmethode der Phosphorsäure von Erden. Von Breed (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 78. S. 150) wurde sie zu einer Reihe Phosphorsäure-Bestimmungen im Harne benutzt. Sie beruht darauf, dass eine Lösung von Phosphorsäure, welche keine freie Säure als Essigsäure enthält, durch eine neutrale Lösung eines Eisenoxydsalzes vollständig gefällt wird, dass der Niederschlag in saurer essigsaurer Lösung die constante Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$  hat, und dass ein Ueberschuss von Eisenoxydlösung durch irgend ein Reagenz ermittelt werden kann, wodurch das Ende der Operation angezeigt wird. Die Maassflüssigkeit ist also ein Eisenoxydsalz, und man kann als solches Eisenchlorid oder den Eisenoxyd-Ammoniak-Alaun wählen. Das letzte Salz hat eine constante Zusammensetzung, ist fest und trocken und es lässt sich deshalb damit eine Normallösung durch blosse Abwägung darstellen. Der schwierigste Punkt ist die Art der Prüfung, ob die Fällung beendigt sei. Liebig hat die bereits erwähnte Methode angegeben, dass man auf ein weisses Filtrirpapier einen Tropfen Blutlaugensalzlösung bringt, und sich vertheilen lässt, dann auf ein zweites darauf gelegtes Stück Filtrirpapier einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit mit einem Glasstabe aufsetzt, welcher das obere Filtrirpapier durchdringt und sich in dem unteren mit der Lösung des Blutlaugensalzes mischt. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit freies Eisenoxydsalz, so entsteht auf dem unteren Papiere ein blauer Fleck von gebildetem Berlinerblau. Diese Filtration ist absolut nothwendig, weil der Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd sich sehr schwer absetzt, und mit der Lösung von Blutlaugensalz immer eine blaue Farbe erzeugt, da er Eisenoxyd enthält. Sobald also der blaue Fleck erscheint, ist schon Eisenoxyd im Ueberschuss, und zwar in nicht ganz geringem, weil in einem einzelnen Tropfen davon so viel sein muss, um eine deutliche Reaction zu erzeugen. Ich bereitete eine Zehent-Normallösung von rei-



nem phosphorsauren Natron, indem ich 35,836 Grm. dieses Salzes zum Litre löste. Imgleichen bereitete ich eine Zehent-Normallösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak (Eisenoxyd-Ammoniakalaun), indem ich 48,2 Grm. zu 1 Litre löste. Von diesen Flüssigkeiten mussten sich gleiche Volumina zersetzen. Als ich 10 CC. der phosphorsauren Natronlösung auslaufen liess, gebrauchte ich 10,8 bis 11 CC. der Eisenlösung, ehe eine sichtbare Reaction auf dem Papiere entstand. Ich sah mich nun nach anderen Reactionsmethoden um, allein ohne Erfolg, und will meine Versuche nur deshalb erwähnen, um Anderen die Wiederholung derselben zu ersparen. Zuerst tröpfelte ich die zwei Flüssigkeiten neben einander auf dasselbe Filtrirpapier und liess ihre Ränder in einander laufen. Die Operation ist bequemer, als die von Liebig, jedoch sind die Anzeigen weit schwächer. Es entsteht eine deutlich blaue sehr zarte Linie, wenn die Methode von Liebig bereits einen grossen blauen Fleck erzeugt, und häufig entstand die blaue Linie noch gar nicht, wenn nach Liebig schon eine deutliche Färbung erzeugt wurde. Dann wurde Rhodankalium mit Salzsäure versetzt, und die beiden Tropfen so neben einander gebracht, dass ihre Ränder in einander flossen. Der Zusatz von Salzsäure war nothwendig, weil essigsäures Eisenoxyd mit Rhodankalium gar keine Reaction giebt. Jedes Filtrirpapier wurde von der salzsauren Rhodankaliumlösung ohne Weiteres geröthet, wodurch ein Eisengehalt desselben angezeigt wird. Wenn auch an der Berührungsstelle die Färbung stärker war, so nahm doch die allgemeine Verbreitung der rothen Farbe jede Sicherheit weg. Es wurde noch eine Lösung von Gallussäure und Schwefelammonium versucht, jedoch auch ohne entsprechenden Erfolg, indem die blaue Farbe doch viel erkennbarer und eigenthümlicher war, als die schwarze in den beiden zuletzt genannten Fällen. Ich liess es also bei der ursprünglichen Methode bewenden.

Wenn zu dem phosphorsauren Salze mit Zusatz von essigsaurem Natron und freier Essigsäure das Eisenoxydsalz kommt, so entsteht immer die röthliche Färbung des essigsauren Eisenoxyds, und wenn man nach einmaligem Umschütteln jetzt die Probe sieht, so zeigt sich häufig überschüssiges Eisenoxyd an, ohne dass vollständige Fällung der Phosphorsäure stattgefunden hat. Man sieht die Farbe des Gemenges immer heller werden, und nach einer Minute ist die Eisenreaction wieder verschwunden. Diese erst allmählig sich vollendende Zersetzung nöthigt, das Gemenge jedesmal eine Zeit lang stehen zu lassen, ehe man die Probe sieht, oder dieselbe Probe nach einigen Augenblicken noch einmal zu nehmen. Erst wenn die blaue Färbung constant bleibt, kann man den Versuch als vollendet ansehen. In den Versuchen von Breed vermisste ich die Controlanalysen mit Substanzen von bekanntem Phosphorsäuregehalt. Bei Phosphorsäurebestimmung im Urin fehlen diese Garantien, da man dessen Gehalt erst erfahren soll. Es war nun wichtig, zu erfahren, ob die Mengen des verbrauchten Eisensalzes wenigstens den



Mengen der Phosphorsäure proportional seien. Zu diesem Zwecke wurden aus einer Bürette jedesmal 10 CC.  $\frac{N}{10}$  phosphorsaure Natronlösung, mit essigsauerm Natron und Essigsäure versetzt, ausfliessen gelassen, und nun aus einer anderen Bürette, bis zum bleibenden Blau mit dem doppelten Filtrirpapier, Eisenaunlösung zugelassen. Es wurden folgende Mengen gebraucht.

$\frac{N}{10}$ phosphors. Natron.	$\frac{N}{10}$ Eisenaunlösung.
10 CC.	9,8 CC.
20 "	22 "
30 "	33 "
40 "	44,5 "
50 "	57,4 "
60 "	70 "

Es ergibt sich hieraus, dass mit zunehmenden Mengen Phosphorsäure immer grössere als proportionale Mengen Eisensalz verbraucht werden, und dass bei diesem Verhalten von der Methode gar kein zuverlässiger Gebrauch gemacht werden kann. Ich suchte den Grund dieser Erscheinung darin, dass mit zunehmender Menge der Flüssigkeit die anfänglich vorhandene Essigsäure immer mehr verdünnt wird, und dadurch die lösende Kraft auf das Eisenoxyd abnimmt, wodurch dieses aus der Lösung austritt, und sich zu einem basischen Salze mit dem neutralen phosphorsauren Eisenoxyd verbindet. Es wird dadurch die Farbe des Niederschlags etwas bräunlich. Um diesem Uebelstande entgegenzutreten, machte ich eine Lösung von 24,1 Grm. Eisenoxyd-Ammoniakalaun, etwa gleichviel essigsauerm Natron, und 180 CC. starker Essigsäure (*Acetum concentratum*) zu 500 CC.

Wurde nun diese Flüssigkeit, welche ihrer Zusammensetzung nach zehent-normal saures essigsaueres Eisenoxyd ist, angewendet, so zeigten sich allerdings andere Verhältnisse, indem nun die Proportionalität etwas besser eintrat.

Phosphors. Natron.	Eisenammoniakalaun mit essigs. Natron und Essigsäure.	
	1)	2)
10 CC.	9,4	10
20 "	20,2	21
30 "	31,2	32
40 "		42
50 "		54,2
60 "		65



Obschon hier eine bessere Annäherung eintrat, so waren die Resultate noch nicht übereinstimmend genug, um sich dabei beruhigen zu können. Die Leichtigkeit, womit eine verdünnte essigsäure Eisenoxydlösung zersetzt wird, ist so gross, dass schon das Filtrirpapier dieselbe zersetzt. Wenn man zu 200 CC. dest. Wasser 2 bis 3 CC. obiger Eisenlösung zusetzt, so erhält man eine sichtbar bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche mit Blutlaugensalzlösung eine deutlich blaue Farbe zeigt. Giebt man einen Tropfen dieser Lösung auf Filtrirpapier, so setzt sich, wie bei rothem Wein auf dem Tischtuche, alles Eisenoxyd in der Mitte ab, und ein reiner Wasserkrantz verbreitet sich darum. Betupft man den Rand der feuchten Stelle mit Blutlaugensalzlösung, so entsteht nicht die geringste Spur einer Bläuung, und fährt man mit der Blutlaugensalzlösung über die ganze Stelle, so bildet sich in der Mitte ein deutlich blauer Flecken, der von dem farblosen Wasserkranze umgeben ist. Lässt man einmal an der Luft trocknen, so giebt Blutlaugensalz gar keine Reaction mehr, indem nun das Eisenoxyd unlöslich geworden ist. Es erklärt dies auch die oben angeführte Erscheinung, dass die Liebig'sche Reactionsmethode mit zwei Papieren eine deutlichere Färbung erzeugt, als das Aufsetzen zweier Tropfen neben einander auf dasselbe Filtrirpapier. Im ersten Falle hat die Flüssigkeit nur eine einfache Papierdicke zu durchdringen, während der sich ausbreitende Tropfen eine ansehnliche Papierbreite zu durchdringen hat, und auf diesem Wege seines Eisenoxydgehaltes beraubt wird. Es geht daraus hervor, dass auch nach Liebig's Methode das Papier erst eine gewisse Menge Eisenoxyd an sich reisst, und nur der noch durchgedrungene Antheil die Reaction veranlasst. Wenn man nach Liebig obige sehr verdünnte Flüssigkeit, worin 3 CC. Eisenlösung auf 200 CC. dest. Wasser kamen, auf ein Filtrirpapier brachte, und mit diesem auf ein mit Blutlaugensalz getränktes zweites Filtrirpapier drückte, so entstand auf dem unteren Papier kaum eine sichtbare Bläuung, dagegen wurde das obere Papier stark blau, wenn die Blutlaugensalzlösung in dieses eindrang. Von der letzten Erscheinung kann man jedoch keinen Gebrauch machen, weil das phosphorsaure Eisenoxyd sich auf dem oberen Papier befindet, und unter allen Umständen von Blutlaugensalz gebläuet wird. Zu obigen 200 CC. Wasser konnten 15 CC. der Eisenlösung gefügt werden, wodurch die Flüssigkeit bräunlich erschien, ohne dass zwei in einander laufende Tropfen an der Berührungsstelle sich bläulich zeigten, und selbst nach Liebig's Methode wurde nur eine sehr schwache Reaction damit erhalten. Es geht aus diesen Versuchen wenigstens das hervor, dass man zu einer Reaction keinen zu kleinen Tropfen nehmen darf, dass man jede überflüssige Verdünnung zu vermeiden habe, dass man in sehr verdünnten Flüssigkeiten die Methode wohl gar nicht wird anwenden können, und dass man kein zu dickes Filtrirpapier anwenden dürfe.

Da die Oberflächenwirkung des Filtrirpapiers schon stark genug ist, die Affinität zwischen Eisenoxyd und Essigsäure zu lösen, wie denn



überhaupt die Oxyde  $R_2O_3$  als Beizmittel beim Färben angewendet werden, so wurde noch ein Versuch gemacht, durch Vermehrung der freien Essigsäure dem Ziele näher zu kommen.

Es wurden 24,1 Grm. Eisenoxydammoniakalaun mit 30 Grm. essigsaurem Natron und 250 CC. *Acet. concentratum* zu 500 CC. gelöst und damit wieder eine Reihe Versuche angestellt.

$\frac{N}{10}$ phosphors. Natron.	$\frac{N}{10}$ Eisenoxyd-Ammoniakalaun.	Differenz.
10 CC.	10,9 CC.	
20 „	21,3 „	10,4 CC.
30 „	31,6 „	10,3 „
40 „	42,1 „	10,5 „
50 „	52,4 „	10,3 „
60 „	63,3 „	10,9 „

Auch bei dieser Mischung verschwand eine schwache Reaction häufig nach 4 bis 5 Minuten, und es wurde immer so lange gewartet, bis die Reaction nach  $\frac{1}{4}$  Stunde constant blieb. Das Mittel der 5 Differenzen ist 10,48, und man sieht hieraus, dass allerdings die Zersetzung in sehr stark essigsaurer Lösung zu gleichen Atomen zwischen phosphorsaurem und Eisenoxydsalz aufgeht, und der kleine Ueberschuss ist diejenige Menge, welche nothwendig ist, um noch trotz der Anziehungskraft des Filtrirpapiers und der Verdünnung die Reactionerscheinung hervorzu- bringen. Da es nun wünschenswerth ist, bei der Analyse directe Angaben von Decimalen des Atomgewichtes zu erhalten, so müssen wir die Flüssigkeit um die zur Reaction nöthige Menge des Eisensalzes verstärken, und es müssen 1000 CC. davon so viel Eisensalz enthalten, als nach dem zehent-normalen Verhältniss in 1048 CC. enthalten sind. Dies macht auf das Litre 50,5 Grm. Eisenalaun statt der bisher genommenen atomistischen 48,2 Grm.

Es wurde nun eine solche Flüssigkeit mit 60 Grm. essigsaurem Natron und 600 CC. *Acetum concentratum* im Litre dargestellt und damit die folgenden Resultate gewonnen:

$\frac{N}{10}$ phosphors. Natron.	$\frac{N}{10}$ Eisenalaun.
10 CC.	9,8 CC.
20 „	20 „
30 „	30,05 „
40 „	40,1 „
50 „	50,5 „

Selbst bei diesem starken Essigsäuregehalt ist die Neigung der Ei-



senlösung, bei grösseren Mengen in mehr als proportionaler Menge einzugehen, nicht zu verkennen, allein die Zahlen sind doch jetzt sehr genau. Die Umwandlung der röthlichen Farbe des essigsäuren Eisenoxyds geht auch hier langsam vor sich, anfänglich sichtbar, nachher wird der Niederschlag noch lange Zeit hindurch scheinbar heller, weil die Flüssigkeit, worin er schwimmt, mehr und mehr ihren Eisengehalt verliert. Es darf also nicht augenblicklich die Probe gezogen werden, welche fast immer Eisen anzeigt, sondern man muss unter öfterem Umschütteln eine Zeit lang warten. Bemerket man bei der Probe keine blaue Farbe, so kann man sogleich mit Eisenzusatz fortfahren; spricht jedoch die Probe an, so muss man 5 Minuten stehen lassen und die Probe wiederholen, bis die blaue Farbe constant bleibt.

Bei alledem gehört die Methode nicht zu den schärfsten maassanalytischen, und ich gaube, dass sie auf dem eingeschlagenen Wege nicht bedeutend verbessert werden kann. Die Ursache davon liegt theils in dem Tüpfelverfahren selbst, besonders aber in der wandelbaren Zusammensetzung des Niederschlags, die von der Menge freier Essigsäure abhängig ist, und in der beobachteten Zersetzbarkeit sehr verdünnter essigsaurer Eisenoxylösungen durch die Papierfaser selbst, ohne welche die Probe nicht gemacht werden kann.

Allein das Bedürfniss einer schnellen und wenigstens ziemlich sicheren Methode für medicinische Zwecke, z. B. Harnanalyse, war Veranlassung, auf dem angebahnten Wege fortzugehen, und die Sache bis zu dem erwähnten Punkte zu verfolgen. Wir müssen anerkennen, dass wir eine scharfe und rein maassanalytische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure noch nicht besitzen, und dass die schärfste Methode eben nicht die Leichtigkeit einer reinen Maassanalyse hat, sondern sich mit einer vorläufigen Ausscheidung auf einem Umwege bewegt. Der Mangel an Genauigkeit berührt jedoch auch alle gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure.

Im Allgemeinen lassen sich die verschiedenen Arten der Ausscheidung der Phosphorsäure unter folgende vier Gesichtspunkte fassen:

1) Die Phosphorsäure ist nur mit Alkalien verbunden oder frei, so kann sie a) gewichtsanalytisch mit Ammoniak übersättigt und mit Bittererdemixtur (Bittersalz, Salmiak und Ammoniak) gefällt und als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak bestimmt werden; b) maassanalytisch mit essigsäurem Natron versetzt und mit Eisenalaunlösung gemessen werden, oder auch der Niederschlag kann gewaschen, geglüht und gewogen und nach Aufösen in Salzsäure und Reduction mit Zink durch Chanäleon das Eisenoxyd bestimmt werden, wo sich dann die Phosphorsäure aus dem Verluste findet.

2) Die Phosphorsäure ist mit Erden und Metalloxyden, mit Ausnahme von Eisenoxyd und Thonerde, verbunden. Es kann die Fällung mit Bittererde-Mixtur nicht stattfinden, sondern die salzsaure Lösung wird nach Versetzung mit essigsäurem Natron durch Eisenalaunlösung ge-



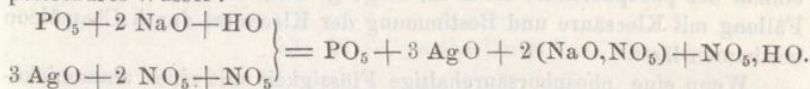
messen, oder der mit Eisenalaunlösung erzeugte Niederschlag wird wie in Nro. 1 behandelt, oder gewichtsanalytisch aus seinem Gewichte im geglühten Zustande die Phosphorsäure berechnet.

3) Die Phosphorsäure ist mit Eisenoxyd verbunden. Man löst in Salzsäure, fällt mit Ammoniak, versetzt mit Schwefelammonium, digerirt und filtrirt. Man erhält eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniak mit Schwefelammonium. Nach Zersetzung des Schwefelammoniums mit Säure und Verdunsten des Schwefelwasserstoffs kann man die Phosphorsäure wie in 1) bestimmen.

4) Phosphorsäure ist mit Eisenoxyd, Thonerde, Kalk etc. verbunden. Man löst in Salzsäure, fügt möglicherweise noch Eisenchlorid zu, fällt mit Ammoniak, filtrirt. Kalk und Baryt werden so entfernt, da sie in Lösung bleiben, der Niederschlag wird wie in 3) behandelt. Es ist gegen 3) bloss eine Filtration hinzugekommen, um die alkalischen Erden zu entfernen.

Um noch einen Versuch zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure auf einem ganz anderen Wege zu machen, wurde neutrale Silberlösung gewählt.

Das neutrale phosphorsaure Natron ( $\text{PO}_5 + 2 \text{NaO} + \text{HO}$ ) zersetzt sich mit neutraler salpetersaurer Silberlösung in 1 Atom drittelphosphorsaures Silberoxyd, 2 At. salpetersaures Natron und 1 At. salpetersaures Wasser:



Wendet man also 1 Volum Zehent-phosphorsaure Natronlösung, 3 Volum Zehent-Silberlösung an, so muss 1 Volum Zehent-Salpetersäure in Freiheit gesetzt werden. Dies tritt auch ganz genau ein.

10 CC. Zehent-phosphorsaure Natronlösung, 30 CC. Zehent-Silberlösung geben einen gelben Niederschlag von drittelphosphorsurem Silberoxyd. Setzte man jetzt Lakmustinctur hinzu, so wurde die Flüssigkeit roth, und sie erforderte genau 1 CC. Normalnatron = 10 CC. Zehent-Natron, um eine grüne Farbe zu erzeugen, welche aus der gelben Farbe des Niederschlags und der blauen des Lakmuspigmentes entstanden war.

Die Ansicht der Anwendbarkeit ging nun darauf hin, den Ueberschuss des Silbers durch Kochsalzlösung zu bestimmen, nachdem man vorher einen Zusatz von neutralem chromsauren Kali gemacht hatte. Es wurden zu obigem Gemenge noch 10 CC. Silberlösung hinzugefügt und dann filtrirt. Das Filtrat gab mit neutralem chromsauren Kali einen reichlichen blutrothen Niederschlag, der durch 9,1 CC. Zehent-Kochsalzlösung entfärbt wurde. Das Resultat ist annähernd, da man statt 9,1 10 CC. hätte gebrauchen müssen. Gleichwohl hat die Methode keine Zukunft, denn der Fall ist äusserst selten, wo man ein neutrales lösliches Phosphorsäuresalz zu bestimmen hat. Die Abstumpfung der



freiwerdenden Säure ist eine missliche Arbeit, da ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron auch Silbersalz fällt.

Sind grössere Mengen Chlor in der Lösung, so müssen dieselben erst durch entsprechende Silbermengen entfernt werden. Der häufigste Fall ist wohl immer der, wo Phosphorsäure mit Erden und Metalloxyden in saurer Lösung vorhanden ist, und dieser entzieht sich dieser Methode ganz und gar, da in saurer Lösung kein phosphorsaures Silberoxyd gefällt werden kann, und bei Neutralisirung die Phosphorsäure auch mit den anderen Basen vereinigt niederfällt.

Ueberhaupt kann eine maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure nur stattfinden, wenn eine constante Verbindung entsteht, und wenn sich der in der Verbindung enthaltene basische Körper leicht durch eine maassanalytische Operation bestimmen lässt. Dies war bei der Fällung mit Eisenoxydsalzen in einer Beziehung der Fall, da sich das Eisenoxyd mit der grössten Leichtigkeit und Schärfe bestimmen liess. Es fehlte jedoch die gewünschte Gleichheit der Zusammensetzung.

Es gelang noch nicht, Molybdänsäure brauchbar zu machen. Der Niederschlag hat keine constante Zusammensetzung, enthält die Phosphorsäure in einem sehr kleinen Verhältniss, und ist auch für die darin enthaltene Molybdänsäure keine Bestimmungsmethode bekannt.

Beim Durchmustern der phosphorsauren Verbindung wurde noch einmal der phosphorsaure Kalk ins Auge gefasst, da sich der Kalk durch Fällung mit Kleesäure und Bestimmung der Kleesäure durch Chamäleon bestimmen lässt.

Wenn eine phosphorsäurehaltige Flüssigkeit mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium versetzt wird, so fällt drittelphosphorsaurer Kalk nieder. Dieser wird ausgewaschen, in wenig Salz- oder Salpetersäure gelöst, mit kleesaurem Ammoniak versetzt und zuletzt mit Ammoniak übersättigt. Es fällt der ganze Kalkgehalt als kleesaure Kalk nieder und die Phosphorsäure bleibt in Lösung. Der kleesaure Kalk kann (s. Thl. I, S. 185 u. 186) mit grosser Schärfe auf seinen Gehalt an Kleesäure durch Chamäleon bestimmt werden. Es kommt demnach darauf an, die Phosphorsäure aus allen Verbindungen als phosphorsaurer Kalk zu fällen. Dies geschieht 1) aus der Verbindung mit Alkalien durch Fällen mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Chlorcalcium; 2) aus der Verbindung mit Erden und Metalloxyden durch Auflösen in Salzsäure, Versetzen mit Chlorcalcium und Sättigen mit Ammoniak; auch können manche Metallsalze mit Schwefelammonium zersetzt und das Filtrat mit Chlorcalcium gefällt werden; 3) aus der Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde. Diese werden in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, mit Schwefelammonium digerirt und mit Chlorcalcium gefällt. Phosphorsaure Thonerde wird nicht durch Schwefelammonium zersetzt, man muss deshalb in diesem Falle erst noch mehr Eisenchlorid zusetzen, damit nur phosphorsaures Eisenoxyd gefällt werde.



Wir erhalten demnach den Phosphorsäuregehalt ausgedrückt in Cubikcentimetern Chamäleon, diese werden auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak nach dem Tagestire reducirt, und aus diesem die Phosphorsäure durch eine einfache Multiplication erhalten. In Bezug auf Chamäleon sind 2 Atome Eisendoppelsalz gleich 1 Atom Kleesäure, indem beide 1 Atom Sauerstoff aufnehmen, 1 Atom Kleesäure ist gleich 1 Atom Kalk, dieses gleich  $\frac{1}{3}$  Atom Phosphorsäure, folglich, wenn wir Anfang und Ende dieser Kette nehmen, 2 Atome Eisendoppelsalz =  $\frac{1}{3}$  Atom

Phosphorsäure; oder 392 Eisendoppelsalz =  $\frac{71,36}{3} = 23,786$  Phos-

phorsäure. Es muss also das Eisendoppelsalz mit  $\frac{23,786}{392}$  oder 0,06068

multiplcirt werden, um Phosphorsäure zu erhalten.

#### Vierzehntes Capitel.

### K u p f e r .

#### a) Mit Cyankalium.

##### 1) Systematische Flüssigkeit.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kupferlösung=1 Pc. Substanz.	1 CC. Kupferlösung ist gleich
131) Kupfer . . . .	Cu	31,68	0,3168 Gr.	0,003168 Gr.
132) Kupferoxyd .	Cu O	39,68	0,3968 „	0,003968 „

##### 2) Empirische Flüssigkeit.

1 CC. Cyankaliumlösung = 0,010 Grm. metallischem Kupfer.

Diese Bestimmungsmethode ist die umgekehrte der zur Bestimmung des Cyans durch Kupferlösung angewendeten. Bringt man eine Lösung von Cyankalium oder auch Cyanwasserstoffsäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd oder von einem Kupferoxydsalze, so verschwindet die blaue Farbe allmähig, wird gegen Ende schwach violett roth, und bei Zusatz des letzten Tropfens geht sie in farblos über. Die



Erscheinung ist ungemein deutlich. Bei der Blausäurebestimmung ist das Auftreten der blauen Farbe, bei der Kupferbestimmung das Verschwinden derselben das sichtbare Zeichen der vollendeten Operation. Ich kann nicht sagen, welches schärfer zu beurtheilen sei.

Diese Bestimmungsweise empfiehlt sich dadurch ganz besonders, dass durch die Lösung der Kupferoxydsalze in Ammoniak die meisten fremden Metalle schon ausgeschieden werden, namentlich das Eisen, welches häufig mit dem Kupfer zusammen vorkommt, und die Anwendung der de Haen'schen Jodkaliummethode nicht ohne Weiteres zulässt.

Da man sich keine Cyankaliumlösung von bestimmtem Gehalt durch einfaches Abwägen und Lösen machen kann, so ist es am zweckmässigsten, sich eine titrirte ammoniakalische Kupferlösung anzufertigen, worauf man die Cyankaliumlösung durch bekannte Verfahrensarten stellen kann. Man wird zugleich dadurch ganz unabhängig von der Natur der Zersetzung zwischen diesen beiden Stoffen, da Kupfer mit reinem Kupfer gemessen wird.

Will man die ganze Operation ins atomistische System bringen, so hat man sich eine Kupferflüssigkeit darzustellen, welche  $\frac{1}{10}$  At. = 3,168 Grm. metallisches Kupfer im Litre enthält, und es würde jeder Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit 0,003168 Grm. Kupfer oder 0,003968 Grm. Kupferoxyd darstellen. Die Bestimmung des Kupfers ist aber eine vorzugsweise hüttenmännisch-chemische Operation, wobei es auf Durchführung eines Systems weniger ankommt, als auf bequeme und sichere Bestimmung des Gehaltes an metallischem Kupfer, und da weder die ammoniakalische Kupferlösung, noch die Cyankaliumlösung bis jetzt in der Maassanalyse eine andere Verwendung finden, so ist es sachgemäss, der Urflüssigkeit einen empirischen Gehalt mit Zugrundelegung des Kupfers als Einheit zu geben. Das Verfahren gestaltet sich dann so. Man wäge sich 10 Grm. galvanisch gefälltes chemisch reines Kupfer ab, in dessen Ermangelung ohne grossen Nachtheil reinen, im ausgeglühten Zustande ganz weichen Kupferdraht, löse ihn in möglichst wenig Salpetersäure auf und spüle die Lösung vorsichtig in die Litreflasche, setze Ammoniak hinzu, bis sich Alles mit der bekannten schönen Azurfarbe gelöst hat, und fülle bei 14° R. mit Wasser bis an die Marke an.

Die Kupferhütten nehmen meistens das von ihnen dargestellte reinste Rosettenkupfer als Atommaass, indem sie nicht wissen wollen, wie viel chemisch reines Kupfer in einem Kupfererze oder Kupfersteine enthalten ist, sondern wieviel sie daraus von ihrer besten verkäuflichen Waare darstellen können. Denselben ist es also freigestellt, 10 Grm. Rosettenkupfer zu 1 Litre zu lösen.

Diese Flüssigkeit enthält in 100 CC. 1 Grm. und in 1 CC. 0,010 Grm.

Man kann sich jetzt eine beliebige Cyankaliumlösung machen und deren Werth auf die obige Flüssigkeit feststellen, oder, was in der Analyse weit bequemer ist, die Cyankaliumlösung mit jener Kupferlösung



im Volum gleichwerthig machen. Mit drei Operationen kommt man meistens zum Ziel.

Es wurde Cyankalium und destillirtes Wasser in einem Mischcylinder (Bd. I. S. 40) in ungewogenen Mengen zusammengebracht und gelöst. 10 CC. ammoniakalische Kupferlösung erforderten 7,2 CC. Cyankaliumlösung. Es mussten also 7,2 CC. zu 10 CC. verdünnt werden. Die Cyankaliumlösung maass im Cylinder 600 CC. und wurde bis zu 850 CC. verdünnt und umgeschüttelt. 10 CC. Kupferlösung gebrauchten nun 9,600 CC. dieser Flüssigkeit:

$$9,6 : 10 = 840 : 875.$$

Es wurde bis 875 CC. Wasser zugessogen; 10 CC. Kupferflüssigkeit waren jetzt = 10 CC. Cyankaliumflüssigkeit, und bei mehreren Wiederholungen aus verschiedenen Büretten wurde ganz scharf immer wieder dieselbe Menge gebraucht. Die Angaben sind also unter sich ganz übereinstimmend, und auch richtig, wenn die Urflüssigkeit richtig bereitet war.

Ein Stückchen galvanisches Kupfer wog 0,278 Grm. Es wurde in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Cyankaliumlösung gemessen. Es wurden gebraucht 27,8 CC. = 0,278 Grm. Kupfer. Man erhält also in allen Fällen den Kupfergehalt direct, wenn man das Komma bei den Cubikcentimetern um zwei Stellen zur Linken rückt.

Ein anderes Stückchen Kupfer wog 0,4275 Grm. und gebrauchte 42,5 CC. = 0,425 Grm. Kupfer. 0,5 Grm. phosphorsaures Kupferoxyd von Rheinbreitbach wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Cyankaliumlösung titirt. Es wurden verbraucht 23,5 CC. Lösung = 0,235 Grm. = 47 Proc. Kupfer. Das Erz enthielt etwas Quarz, welcher zurückblieb.

#### b) Mit Schwefelnatrium nach Pelouze\*).

Man stellt sich eine Schwefelnatriumlösung dadurch dar, dass man Schwefelwasserstoff in verdünntes ätzendes Natron leitet, die Flüssigkeit ist farblos und geruchlos. Leitet man sehr viel Schwefelwasserstoff ein, so entsteht Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, welches nach Schwefelwasserstoff riecht. Um diesen Verlust durch Verflüchtigung zu vermeiden, setzt man noch so viel Natron zu, bis die Flüssigkeit geruchlos geworden ist. Sonst wäre zur Fällung des Kupfers auch Schwefelwasserstoff allein zu gebrauchen, wenn nicht seine Veränderlichkeit und Verflüchtigung im Wege stände.

Kommt die Schwefelnatriumlösung in der Kälte mit einer ammoniakalischen Kupferlösung zusammen, so entsteht Einfach-Schwefelkupfer

\*) *Annal. de chim. et de phys.* 3. Sér. T. XVI, p. 426 und T. XVII, p. 393.  
*Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 56, S. 364 u. Bd. 60, S. 372.



als ein dunkelbrauner Niederschlag, und mit der Bildung desselben vermindert sich die blaue Farbe der Lösung. Das vollständige Verschwinden zeigt das Ende der Operation an. Das gebildete Schwefelkupfer setzt sich aber nicht leicht ab, und das beim Umschütteln an den Wänden des Glases hängen bleibende ist einer so raschen Oxydation unterworfen, dass man auf diesem Wege zu keinem sicheren Resultate kommt. Pelouze hat deshalb auch die heisse Fällung empfohlen, wobei sich ein leicht zu Boden fallender Niederschlag von der Zusammensetzung  $5\text{CuS} + \text{CuO}$  bildet. Man sieht also, dass bei kalter und warmer Fällung ungleiche Mengen Schwefelnatrium für dieselbe Menge Kupfer verbraucht werden müssen, was in der That auch der Fall ist.

Als Urmaass dient dieselbe reine ammoniakalische Kupferlösung, wie bei der vorigen Methode, mit 10 Grm. Kupfer im Litre. Auf diese Flüssigkeit wird die Schwefelnatriumlösung vorher gleichwerthig gestellt oder nur abgelesen, und der Tagestitre durch Berechnung reducirt. Zur Titrestellung lässt man 10 oder 20 CC. der ammoniakalischen Kupferlösung in ein klares Glas fallen, verdünnt mit Wasser, erhitzt auf der Weingeistlampe bis nahe zum Kochen und fügt nun aus der Fussbürette die Schwefelnatriumlösung hinzu. Es entsteht ein viel heller gefärbter Niederschlag als bei der kalten Fällung, der sich leicht absetzt und die Farbe der überstehenden Flüssigkeit erkennen lässt. So lange die Flüssigkeit gegen untergelegtes Porzellan oder weisses Papier noch blau erscheint, giesst man tropfenweise das Schwefelnatrium hinzu, bis die letzte Spur von Farbe verschwunden ist. Hiermit muss die Operation als beendet angesehen werden, da sich nach einiger Zeit durch Oxydation von Schwefelkupfer wieder die blaue Farbe einstellt. Man bemerkt aber noch eine zweite Erscheinung bei dieser Operation, nämlich das Entstehen eines braunen Niederschlages in der überstehenden Flüssigkeit an der Stelle des einfallenden Tropfens. Die Kupferfarbe der Flüssigkeit ist aber schon verschwunden, wenn der braune Niederschlag durch ferneren Zusatz von Schwefelnatrium noch gebildet wird. Dies beweist, dass sich Kupferoxydulsalz gebildet hat, was auch schon durch Pelouze gefunden worden ist.

Diese Methode ist auf vielen Kupferhütten in alleiniger Anwendung, obgleich nicht zu läugnen ist, dass sie sowohl in der Ausführung als in der Beurtheilung grosse Schwierigkeiten darbietet. Der grösste Einwurf gegen dieselbe ist die verschiedenartige Fällung des Kupfers je nach der Temperatur der Flüssigkeit. Eine Kupferlösung, welche in der Wärme zum vollständigen Verschwinden der blauen Farbe 10 CC. Schwefelnatriumlösung gebrauchte, war in der Kälte durch 13 CC. eben entfärbt, gab aber noch braune Fällung, welche erst bei 16 CC. aufhörte. Nach einigen Minuten bildete sich aber auch wieder der braune Niederschlag. Dieser bekleidet den Boden des Glases häufig mit einer festhaftenden Schicht, welche das Durchsehen der weissen Unterlage erschwert und auch nachher mit Salpetersäure entfernt werden muss. Ver-



dünnt man die Flüssigkeit mit grösseren Mengen Wasser, so erfordert die nöthige Erwärmung der Flüssigkeit und das jedesmalige Absetzenlassen mehr Zeit, als bei Maassanalysen wünschenswerth ist, auch kann eine angefangene Analyse bis zu ihrer Vollendung nicht mehr aus den Händen des Laboranten weggelegt werden.

Vergleicht man damit die vorher beschriebene Cyankaliummethode, so hat dieselbe entschiedene Vorzüge. Die Maassflüssigkeit ist ungleich haltbarer als das Schwefelnatrium; die Operation geschieht in der Kälte und die Zersetzung hat nur eine einzige Form. Das Beurtheilen der verschwindenden blauen Farbe wird in der vollkommen klaren Flüssigkeit durch Nichts gehindert, und beim Stehenlassen tritt keine fernere Aenderung der Flüssigkeit ein.

## Fünfzehntes Capitel.

## Schwefelwasserstoff.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Zehent Silberlösung ist gleich
133) Schwefelwasserstoff	SH	17	0,0017 Grm.

Schwefelwasserstoff setzt sich mit einer Silberlösung in Schwefelsilber um. Der Niederschlag ist dunkelbraun und ballt beim Schütteln sehr leicht zusammen, wenn das Silber im geringsten Ueberschuss vorhanden ist. Man könnte es mit einiger Aufmerksamkeit leicht erreichen, den Schwefelwasserstoff gerade auszufällen; jedoch darf man bei einem flüchtigen Körper nicht in dieser Art verfahren, sondern man muss sogleich seine ganze Menge durch einen Ueberschuss von salpetersaurer Silberlösung fällen. Nichts ist leichter, als die Menge des überschüssig zugesetzten Silbers zu bestimmen. Man filtrirt, setzt etwas einfachchromsaurer Kali und einige Tropfen kohlen-saures Natron zu, und lässt nun Zehentkochsalzlösung einfließen, bis das chromsaure Silberoxyd eben entfärbt ist. Auch kann man die ganze Operation in einer 300 CC. Flasche ausführen, nach der Fällung bis an die Marke anfüllen, und nach dem Absetzen des Niederschlages 100 CC. davon abgiessen und diese mit Kochsalzlösung abtitriren. Alsdann findet keine Filtration statt.

Enthält die Flüssigkeit, welche auf Schwefelwasserstoff geprüft werden soll, Chlormetalle, so bestimmt man in einer gleichen Menge derselben nach Verdunstung des Schwefelwasserstoffs das Chlor mit



Silber und chromsaurem Kali. Fällt man jetzt in der unveränderten Flüssigkeit bis zum Ueberschiessen des Silbers, so hat man zusammen den Schwefelwasserstoff und das Chlor gefällt. Zieht man das im Filtrat durch Kochsalz bestimmte überschüssige Silber und jenes dem Chlor entsprechende von der ganzen Menge der zugesetzten Silberlösung ab, so bleibt die dem Schwefelwasserstoff entsprechende Menge übrig.

Die Methode ist sehr scharf wegen der bestimmten Zersetzung der Silbersalze mit Schwefelwasserstoff. Sie hat den Vortheil, dass von Anfang an nach dem Zusatze des Silbers kein Verlust mehr möglich ist, so dass man in aller Ruhe fortarbeiten kann.

Schwefel in Verbindung mit Alkalimetallen kann in gleicher Art bestimmt werden, und es hängt von dem Ausspruch anderer Versuche ab, als was der gefundene Schwefel anzusehen ist. In einer Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einem Schwefelalkalimetall kann man den Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit metallischem Silber entfernen, und im Filtrat das Schwefelmetall nach obiger Weise bestimmen. Bestimmt man auch einmal den ganzen Gehalt an Schwefel durch Silberlösung, so hat man alle Angaben, um sowohl den Schwefelwasserstoff als das Schwefelmetall zu bestimmen.

Ist endlich der ganze Schwefelgehalt durch Silberlösung gefällt, so kann man im Filtrat durch Stärkelösung und Jodlösung die Menge der unterschwefligen Säure bestimmen.

#### Sechszehntes Capitel.

### H a r n s t o f f.

Empirische Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd: 77,2 Grm. reines Quecksilberoxyd in möglichst wenig Salpetersäure zu 1 Litre gelöst. 1 CC. dieser Lösung = 0,010 Grm. Harnstoff.

Die Bestimmung des Harnstoffs ist von Liebig in einer neuen Weise bewirkt worden, die von den früheren Methoden wesentlich abweicht. Sie beruht auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählig zusetzt, und die freie Säure der Mischung durch Barytwasser oder verdünntes kohlenensaures Natron von Zeit zu Zeit neutralisirt, so erhält man einen flockigen, etwas aufgequollenen, schneeweissen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, in verdünnter Salpetersäure aber sehr leicht löslich ist. Derselbe hat in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem



weissen Präcipitate. Führt man mit dem Zusatze von Quecksilbersalz und kohlen-saurem Natron abwechselnd fort, so lange dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlen-saurem Natron die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen einfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat annimmt. Filtrirt man die Flüssigkeit in diesem Zeitpunkte, so enthält sie keine merk-bare Menge von Harnstoff mehr; derselbe ist vollständig gefällt. Dieser amorphe Niederschlag enthält nach vielfach von Liebig angestellten Analysen stets auf 1 Atom Harnstoff 4 Atome Quecksilberoxyd.

Setzt man zu einer Harnstofflösung so lange salpetersaures Queck-silberoxyd, als sich ein Niederschlag bildet, so bleibt die Mischung beim Zusatz von kohlen-saurem Natron weiss; lässt man aber die ursprüngliche Mischung einige Stunden stehen, so ändert sich die Beschaffenheit des Niederschlages, er wird krystallinisch und enthält nunmehr 3 At. Queck-silberoxyd. 1 At. Quecksilberoxyd ist in die saure Lösung zurück-gegangen, und diese giebt nun mit kohlen-saurem Natron einen gelben Niederschlag. Es geht daraus hervor, dass die Bestimmung des Harn-stoffs auf diesem Wege in einem Zuge beendigt werden müsse.

So lange die mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzte Harn-stofflösung mit kohlen-saurem Natron einen weissen Niederschlag giebt, ist noch kein Ueberschuss von Quecksilbersalz vorhanden. Es entsteht dieser weisse Niederschlag nur in Folge der Abstumpfung der freien Salpetersäure, worin der Harnstoffniederschlag löslich ist.

Um aber die Reaction mit kohlen-saurem Natron hervorzubringen, muss eine gewisse Menge Quecksilbersalz im Ueberschusse vorhanden sein. Diese Menge ist in etwas von der Menge der Flüssigkeit abhän-gig, zu welcher die Quecksilberlösung hinzukommt.

Es hat sich durch Versuche herausgestellt, dass 0,1 Grm. Harnstoff, zu 10 CC. Flüssigkeit gelöst, 10 CC. einer Quecksilberlösung, welche 0,772 Grm. Quecksilberoxyd enthalten, zur Hervorbringung der gelben Reaction erfordert, während nach der Formel nur 0,720 Grm. Queck-silberoxyd nothwendig gewesen wären. Es enthält demnach ein jedes Cubikcentimeter der Quecksilberlösung einen Ueberschuss von 0,0052 Grm. Demnach wird die Maassflüssigkeit in dieser Stärke dargestellt, dass 1 CC. 0,0772 Grm. oder 1 Litre 77,2 Grm. Quecksilberoxyd enthält.

Liebig giebt ausführlich das Verfahren an, wie man diese Maass-flüssigkeit auf Harnstoff stellen könne. Es dürften aber dabei viel ab-weichendere Flüssigkeiten hervorgebracht werden, als wenn man die von ihm ermittelten Mengen Substanz im reinem Zustande zu bestimmten Räumlichkeiten auflöst. Ich ziehe den folgenden Weg vor.

Da man metallisches Quecksilber sehr schwer in bestimmten Mengen abwägen kann, und da man Quecksilberoxyd sehr leicht rein und trocken haben kann, so ist die Darstellung der Maassflüssigkeit aus Quecksilber-



oxyd am meisten zu empfehlen. Das Quecksilberoxyd kann man sich aus mehrmal umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul durch Brennen in einer Porzellanschale leicht bereiten. Auch erhält man im Handel Oxyd, welches zu diesen Zwecken rein genug ist, weil hier die grosse Reinheit, wie wir sie bei Anwendung des Kaliumeiscyanids zur Bestimmung des Chlors als nothwendig erkannt haben, gar nicht erfordert wird. Ein Quecksilberoxyd, welches beim Erhitzen auf Platinblech keinen ins Gewicht fallenden Rückstand zurücklässt, kann unbedenklich verwendet werden.

Es werden 77,2 Grm. Quecksilberoxyd genau abgewogen, in einer Porzellanschale mit Wärme in wenig reiner Salpetersäure gelöst, zur Syrupdicke abgedampft und dann zu 1 Litre verdünnt. Nöthigenfalls wird noch so viel Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, bis ein etwa entstandener Niederschlag sich wieder gelöst hat.

Der Gründe, warum wir der Quecksilberlösung keine systematische Stärke, Normal oder Zehentnormal, geben, sind zwei:

1) Die Zehentlösung, mit 10,8 Grm. Oxyd im Litre, ist zu verdünnt, um die Reaction mit kohlen saurem Natron zu geben, und es würden für 0,2 Grm. Harnstoff grosse Mengen bis zu 140 CC. Flüssigkeit erfordert werden, was ein mehrmaliges Füllen der Bürette erheischen würde.

2) Eine normale Stärke ist wegen der eigenthümlichen Reaction, welche einen Ueberschuss des Fällungsmittels erfordert, ebenfalls ohne Nutzen. Um deshalb den Harnstoff sogleich in Procenten zu erhalten, ist die empirische Stärke beibehalten worden.

Hat man 10 CC. einer Harnstofflösung abgemessen, so sind die bis zur Hervorbringung der Reaction verbrauchten Cubikcentimeter, nachdem man das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt hat, Procente von Harnstoff. Da 1 CC. der Quecksilberflüssigkeit 0,010 Grm. Harnstoff anzeigen, so werden 10 CC. 0,1 Grm. Harnstoff anzeigen. 0,1 Grm. ist 1 Proc. von den 10 CC. der Harnstofflösung, und die 10 CC. der Quecksilberlösung geben, wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken rückt, 1,0 Proc. Der Versuch wird dann in der folgenden Art gemacht. Man pipettirt 10 CC. der Harnstofflösung in eine Flasche, aus welcher sich leicht ausgiessen lässt, und bestreicht den Rand noch mit etwas Talg. Jetzt lässt man die Quecksilberlösung einfließen. So lange man noch Niederschlag entstehen sieht, fährt man damit fort. Sobald dies zweifelhaft wird, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und bringt einige Tropfen einer Lösung von kohlen saurem Natron hinzu. Sobald nun ein weisser Niederschlag entsteht, giesst man ihn von dem Uhrglase in die Flasche zurück, und lässt eine neue Menge Quecksilberoxydlösung hinzu, etwa  $\frac{1}{2}$  CC. auf einmal, und wiederholt dieselbe Probe. Wenn an der Berührungsstelle des kohlen sauren Natrons mit der Flüssigkeit die leiseste



Spur einer gelben Färbung erscheint, ist die Operation beendet. Um hierbei die richtige Stärke der Reaction zu erkennen, wägt man 0,1 Grm. reinen Harnstoff ab, löst in 10 CC. Wasser und setzt 10 CC. Quecksilberlösung hinzu. Jetzt gießt man eine Probe auf ein Uhrglas, und bringt zwei Tropfen kohlensaure Natronlösung hinzu. Dieselbe Erscheinung, die jetzt eintritt, muss man auch bei Versuchen mit unbekanntem Mengen hervorzubringen suchen.

Zum Eintröpfeln des kohlensauren Natrons bedient man sich der schon früher beschriebenen Pipette mit Kautschukbeutel, Fig. 12, welche beim leisesten Drucke eine beliebige Menge der Flüssigkeit ausfließen lässt.

Die gleichzeitige Berücksichtigung anderer, störender Stoffe, wie Phosphorsäure und Kochsalz, wird in praktischen Theile unter der Harnanalyse berührt werden.

Fig. 12.



Kohlensaures Natron.

Versuche, diese Methode zu verbessern, haben mir keine erfolgreiche Resultate gegeben.

Zunächst glaubte ich durch Darstellung eines neutralen salpetersauren Quecksilberoxyds dem Ziele in der Art näher zu kommen, dass eben nur der Harnstoff ausgefällt würde. Man hätte alsdann nach Abklärung der Flüssigkeit zu prüfen gehabt, ob ein Zusatz von Quecksilbersalz noch eine neue Fällung gebe oder nicht. Ein solches neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd erhält man als Doppelsalz mit salpetersaurem Kali. Da sich jedoch das Salz nicht ohne Trübung löste, so war die Lösung selbst wieder sauer geworden. Und da ausserdem der Harnstoffniederschlag auf 4 At. Quecksilberoxyd nur 1 At. Salpetersäure enthielt, so mussten in jedem Falle 3 At. Salpetersäure austreten. Es war also auf diesem Wege nichts zu erreichen.

Ein zweiter Versuch ging dahin, den Harnstoff vollkommen mit Quecksilbersalz zu fällen, um nach einer Filtration im Niederschlage den Gehalt an Quecksilberoxyd zu bestimmen. Der salpetersaure Quecksilberoxyd-Harnstoffniederschlag ist in Jodkalium löslich, in Kochsalz aber nicht. Durch Jodkalium wird er erst gelb gefärbt, dann röther, bis sich Quecksilberjodid gebildet hat, und dieses sollte sich in derselben Menge Jodkalium, durch welche es entstanden ist, lösen. Es wäre alsdann die verbrauchte Menge Jodkalium ein Maass des Quecksilberoxyds und somit des Harnstoffs. Allein das Verhalten zeigte sich nicht exact. In verdünnten Flüssigkeiten löste sich das Quecksilberjodid gar nicht mehr,



wenn auch schon viel Jodkalium im Ueberschuss vorhanden war. Das Ende der Erscheinung liess eine Unsicherheit von vielen Cubikcentimetern zu.

Eine andere Substanz, welche den Harnstoff überhaupt fällte, fand sich nicht in den entsprechenden Capiteln der Lehrbücher, und es möchte somit beim ursprünglichen Verfahren sein Bewenden behalten.

